
WIDENER LIBRARY
HX GQ7N -



JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN.

HUNDERT UND VIERZEHNTER BAND.

LEIPZIG, 1873.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

NEUE FOLGE

HERAUSGEGEBEN UND REDIGIRT

VON

HERMANN KOLBE.

BAND 6.

LEIPZIG, 1873.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

INHALT

des sechsten Bandes.

(Neue Folge.)

Erstes und zweites Heft.

(24. August.)

Drittes Heft.

(25. October.)

Viertes und fünftes Heft.

(29. November.)

Sechstes Heft.

(13. December.)

Siebentes und achtes Heft.

(31. December.)

Neuntes und zehntes Heft.

(17. Januar.)

Beiträge zur physiologischen Chemie der Milch;

von

Dr. **Franz Soxhlet.**

Das Wesen des, einen Hauptbestandtheil der thierischen Milch ausmachenden Eiweisskörpers, des Caseïns, dessen genauere Kenntniss Heintz[1]) eines der dringendsten Bedürfnisse der Zoochemie nennt, ist trotz der vielfachen, diesen Eiweisskörper betreffenden Untersuchungen, welche namentlich im letzten Decennium publicirt worden sind, nicht hinlänglich aufgeklärt.

Die zuerst von Scherer[2]) (1841) später von Lieberkühn[3]) (1852) ausgesprochene Meinung, das Caseïn der Milch sei identisch mit der, durch Behandeln von Hühner- oder Serumeiweiss mit Kalilauge entstandenen Eiweissverbindung, dem Kalialbuminat, und einige mit dieser Anschauung in Verbindung stehende Fragen sind es vorwiegend, welche die physiologische Chemie der Milch, als noch offen stehend bezeichnet, und deren Erörterung den Gegenstand der vorliegenden Untersuchungen bilden sollen.

I. Das Verhalten der phosphorsauren Alkalien zum Alkalialbuminat.

Eine Stütze jener Anschauung von der Identität des Caseïns mit Kalialbuminat, und von wesentlichem Belang

---

[1]) H. W. Heintz, Zoochemie. Berlin 1853.

[2]) Scherer, Ann. Chem. Pharm. **40**, 19.

[3]) Lieberkühn, Pogg. Ann. **86**, 117.

für die bis dahin sehr mangelhaften Erklärungsweisen der Gerinnungserscheinungen der Milch, waren die Untersuchungen Alexander Rollett's[1]) über die Eigenschaften von „Lösungsgemengen aus Kalialbuminat und phosphorsauren Alkalisalzen". Veranlassung zu diesen Versuchen war der von Hoppe[2]) gegen die Identität dieser beiden Eiweisskörper gemachte Einwand, dass in der Milch, welche in der Mehrzahl der Fälle sauer reagire, kein Alkalialbuminat existiren könne, da die Lösungen letzterer schon beim Neutralisiren mit einer Säure gefällt würden. Diesem Einwande begegnete Rollett, indem er die Ansicht Lehmann's[3]), die saure Reaction der frischen Milch könne von saurem phosphorsauren Natron herrühren, unterstützte, und zeigte, dass „die Anwesenheit der phosphorsauren Alkalien in einer Kalialbuminatlösung bis zu einem gewissen Grade die Fällung des in dem Albuminat vorhandenen Eiweisskörpers durch Säuren verhindere, und man Lakmus röthende Kalialbuminatlösungen erhält, welche erst auf weiteren Zusatz den bekannten im Säureüberschuss wieder löslichen Niederschlag absetzen."

Da es bekannt ist, dass beim Zusatz einer verdünnten Säure zu einer Kalialbuminatlösung sich ein in Wasser unlöslicher Eiweisskörper abscheidet, während sich zugleich die zugefügte Säure mit dem Kali zu einem Salz verbindet, so fragt es sich, wie die neutralen Alkaliphosphate (K_2HPO_4 und Na_2HPO_4), jene Zersetzung verhindern. Um diese Frage zu beantworten, hat man nach Rollett das Folgende in Betracht zu ziehen:

1) „Man setze zu einer Kalialbuminatlösung nur so viel Essigsäure, Milchsäure, dreibasische Phosphorsäure, verdünnte Chlorwasserstoff- oder Salpetersäure, als eben hinreicht, um den in Wasser unlöslichen Eiweisskörper daraus abzuscheiden.

Tropft man nun vorsichtig eine verdünnte Lösung von

---

[1]) A. Rollett, Wien. Akad. Ber. **39**, 547, 1860.

[2]) F. Hoppe, Virchow Arch. **17**, 418.

[3]) C. G. Lehmann, Handb. d. physiol. Chem. 1859. 60. u. 242.

phosphorsaurem Kali oder Natron zu, so löst sich der ganze Niederschlag sogleich wieder auf. Die Lösung reagirt, wenn man jeden Ueberschuss der phosphorsauren Salze vermieden hat, sauer und ist durch Blutlaugensalz nicht fällbar. Ganz ungezwungen wird man den hier stattfindenden Process durch die Annahme erklären, dass ein Atom Kali oder Natron aus dem phosphorsauren Salz ausgetreten und sich mit dem Atomcomplex des fällbaren Eiweisses zu löslichem Albuminat verbunden hat, während das phosphorsaure Kali oder Natron sich unter Aufnahme von einem Atom Wasser in ein saures Salz verwandelt haben.

2) Man mische den oben angeführten freien Säuren so lange phosphorsaures Kali oder Natron zu, bis eine Probe vollkommen neutral reagirender Kalialbuminatlösung, durch einen Tropfen jener Mischung eben nicht mehr gefällt wird. Mit diesem sauer reagirenden Gemenge kann man nun Lösungen von Kalialbuminat in allen Verhältnissen mischen. Es entsteht weder vorübergehend noch bleibend eine Fällung, und man erhält saure, durch gelbes Blutlaugensalz nicht fällbare Kalialbuminatlösungen, kurz Lösungen, welche sich den nach 1 dargestellten vollkommen gleich verhalten.

3) Man versetze eine Lösung von Kalialbuminat mit phosphorsaurem Kali oder Natron. Ein solches Gemenge nimmt bei vorsichtigem Säurezusatz saure Reaktion an, ehe noch irgend eine Präcipitation erfolgt und man erhält auch hier wieder saure, durch Blutlaugensalz nicht fällbare Kalialbuminat enthaltende Lösungen. Ob nun in diesem Falle das Kalialbuminat durch die Säure zerlegt wird, das ausgefällte Eiweiss sich aber sogleich wieder in dem vorhandenen phosphorsauren Salz auflöst oder ob sich zuerst aus diesem letzteren und der zugesetzten Säure, das sub 2 beschriebene, das Kalialbuminat nicht fällende Gemenge herstellt, oder ob beide Processe neben einander hergehen, sind bis jetzt unentscheidbare Fragen. Es ist sogar denkbar, dass der Process für verschiedene Säuren ein verschiedener ist."

Ich habe zunächst an diese Versuche angeknüpft, und zwar in der Weise, dass ich sie unter Umständen wiederholte, welche einen Einblick in die Mengenverhältnisse der dabei zur Wirkung kommenden Salze und Säuren gestatteten. Daraus musste sich die Zusammensetzung des Salzgemenges ergeben, welches trotz saurer Reaction das Alkalialbuminat nicht zu fällen im Stande ist, und sich so ein Anhalt für die Beantwortung der von Rollett aufgeworfenen Frage gewinnen lassen.

Diese quantitativen Versuche habe ich ausgeführt mit Viertelnormallösungen von neutralem phosphorsauren Natron (Na_2HPO_4), saurem phosphorsauren Kali (KH_2PO_4) und neutralem schwefelsauren Natron (Na_2SO_4).

Diese Salze waren durch wiederholtes Umkrystallisiren rein erhalten worden.

Als Säuren verwendete ich Schwefelsäure, Essigsäure und Phosphorsäure gleichfalls in Viertelnormallösung. Der Titer der Schwefel- und Essigsäure wurde mit Normal-Natronlauge, der der Phosphorsäure durch Gewichtsbestimmung mittelst Uran festgestellt. Die Schwefelsäure eignet sich am besten zu den Versuchen, da ihr Titer sich am sichersten festsetzen und erhalten lässt, obwohl sie Rollett unter den von ihm benutzten Säuren nicht mit anführt. Den mit der Viertel-Normal-Essigsäure erhaltenen Resultaten wurde dagegen weniger Zuverlässigkeit zuerkannt, weil sich ihr Titer wegen der alkalischen Reaction ihres neutralen Alkalisalzes, weniger genau feststellen und ihrer Flüchtigkeit wegen, auch nicht constant erhalten lässt.

Die Lösungen der Salze und die Säuren wurden mit genau unter einander übereinstimmenden Büretten abgemessen. — Die Kalialbuminatlösung war eine $^1/_4$ procentige; sie war nach der Vorschrift von Lieberkühn bereitet und reagirte nur sehr schwach alkalisch. Wo es darauf ankam, auch diese Spur von freiem Alkali zu beseitigen, wurde die Lösung mit so viel sehr verdünnter Schwefelsäure versetzt, bis eine ganz schwache Opalescenz eintrat;

man konnte dann sicher sein, den erstrebten Zweck erreicht zu haben.

Bei meinen ersten Versuchen, welche ich für den angedeuteten Zweck anstellte, verfuhr ich in der Weise, dass ich 10 oder 20 Cc. der Kalialbuminatlösung mit 5 oder 10 Cc. der Viertelnormallösung von neutralem phosphorsauren Natron versetzte, und zu diesem Gemisch unter Umrühren tropfenweise Viertelnormal-Schwefelsäure fliessen liess, bis eine so starke Trübung eintrat, wie sie ein Tropfen der Viertelnormal-Schwefelsäure in 10 Cc. der nicht mit dem Phosphat versetzten Albuminatlösung hervorbrachte. Die Fällung war hiebei eine vollständige. Bei diesen Versuchen wurden folgende Zahlen erhalten:

Kalialbuminat-lösung	zugefügte Phosphatlösung	verbrauchte Schwefelsäure
10 Cc.	5 Cc.	5[illegible] Cc.
10 „	10 „	9,9 „
20 „	5 „	5,1 „
20 „	10 „	10 „

Aehnliche Versuche wurden auch unter Anwendung von Essigsäure, statt der Schwefelsäure angestellt. Die Resultate stimmten fast genau mit denen überein, welche mit der Schwefelsäure erhalten wurden, und die geringen Verschiedenheiten liessen sich recht wohl aus dem erklären, was oben über die mangelhafte Tauglichkeit der Essigsäure zu alkalimetrischen Bestimmungen gesagt worden ist. Aus den angeführten Versuchen ergiebt sich nun aber mit Bestimmtheit, dass das Albuminat erst dann so vollständig gefällt wurde, wie in 10 Cc. reiner Lösung durch einen Tropfen Viertelnormal-Säure, wenn alles oder nahezu alles neutrale Phosphat in das saure übergeführt war. Zu zwei Versuchen wurde genau die dazu nöthige Menge Säure verbraucht, in einem Versuch etwas weniger und in einem etwas mehr. Ob aber diese Fällung bewirkt wurde durch freie Säure, indem die zugesetzte Säuremenge nicht blos genügte, das neutrale Phosphat in das saure zu verwandeln, sondern auch das Alkalialbuminat zu zersetzen, oder ob das Eiweiss schon durch das saure Phosphat

niedergeschlagen wurde, lässt sich aus den Resultaten nicht erkennen; denn die Methode ist nicht so scharf, dass sich mit Bestimmtheit sagen liesse, es sei keine freie Säure in der Flüssigkeit, welche ausgefällt wurde, enthalten gewesen. Da sich aber aus andern Versuchen ergeben hat, dass saures Alkaliphosphat Alkalialbuminat fällt, so würde auch in diesen Versuchen der Niederschlag nicht durch die Säure, sondern schon durch das saure Phosphat erzeugt worden sein; dieses hätte dem Alkalialbuminat die Basis entzogen, und ein entsprechender Theil des sauren Salzes wäre wieder in neutrales übergegangen. Diese jetzt noch offene Frage wurde durch andere vorwurfsfreie Bestimmungen bejahend entschieden.

Diese Versuche ergaben aber weiter mit Bestimmtheit, dass die zur Fällung nöthige Menge Säure in enger Beziehung steht zu der Menge des vorhandenen neutralen Alkaliphosphats, und dass es hierbei nicht auf die absolute Menge des erzeugten sauren Phosphats ankommt, sondern auf sein Verhältniss zu der Menge des noch anwesenden neutralen Phosphats. Zunächst wurde nun ermittelt, wie viel saures Phosphat nöthig sei, um eine Kalialbuminatlösung von bekannter Concentration zu fällen. Zu gleicher Zeit sollten diese Versuche darüber sichern Aufschluss geben, ob in der neutrales Phosphat enthaltenden Lösung das Eiweiss wirklich durch das in ihr nach Säurezusatz entstandene saure Phosphat niedergeschlagen wird. Fügt man aber zu einer neutrales Phosphat enthaltenden Albuminatlösung Schwefelsäure, so ist das saure Phosphat nicht das einzige Salz, welches sich bildet, sondern es entsteht daneben noch eine äquivalente Menge neutrales schwefelsaures Alkali. Da dieses möglicher Weise einen besondern Einfluss auf die Fällungserscheinungen haben könnte, so habe ich nicht eine Lösung von saurem Phosphat allein angewendet, sondern eine solche, welche mit der äquivalenten Menge schwefelsauren Alkalis versetzt war. Ich erhielt eine solche Lösung durch Mischen eines Volumens Viertelnormallösung von saurem phosphorsauren Kali, mit dem gleichen Volumen Viertelnormallösung von

neutralem schwefelsauren Natron. Der Titer dieser Phosphatlösung war also durch diese Verdünnung auf die Hälfte herabgesetzt, sie war dadurch eine Achtelnormallösung geworden. Von dieser Lösung verbrauchte ich 0,8 Cc., um in 10 Cc. neutralisirter (opalescirender) Albuminatlösung eine Trübung von derselben Stärke hervorzurufen, wie durch einen Tropfen Viertelnormal-Säure. Liess ich dagegen das schwefelsaure Natron aus der Lösung des sauren Phosphats weg, und verwendete diese in der ursprünglichen Concentration, so verbrauchte ich unter sonst gleichen Verhältnissen nur 0,4 Cc., also genau halb so viel, als von der erst gebrauchten, halb so concentrirten.

Ausser der gesuchten Grösse ergiebt dieser Versuch ferner, dass das schwefelsaure Natron ohne Einfluss auf die Reaction ist, was auch daraus hervorgeht, dass, wenn man eine Kalialbuminatlösung mittelst sauren phosphorsauren Kalis fällt und dann viel oder wenig der Lösung von schwefelsaurem Natron zufügt, keine Lösung des gefällten Eiweisskörpers erfolgt. Ebenso wenig wurde der gefällte Eiweisskörper bei Gegenwart von saurem Phosphat gelöst durch Chlornatrium, essigsaures und salpetersaures Natron, auch wenn sie in grösserer Menge zugesetzt wurden, als sich beim Titriren bilden konnte. Diese Thatsache lässt darauf schliessen, dass sich die Säuren dieser Salze in den Rollett'schen Versuchen gleich der Schwefelsäure verhalten.

Eine verhältnissmässig geringe Menge des sauren Phosphats genügt, wie sich aus den vorstehenden Versuchen ergiebt, um aus einer reinen Alkalialbuminatlösung das Eiweiss zu fällen. Um aber diesen Niederschlag in einer Lösung zu erzeugen, welche auch neutrales Alkaliphosphat enthält, bedarf es einer weit grösseren Menge des sauren Phosphats, und zwar ist die hiezu nöthige Menge abhängig von der Menge des anwesenden neutralen phosphorsauren Alkalisalzes. Um nun zu erfahren, bei welchem Verhältniss beider Salze zu einander eben die Fällung beginnt, und bei welchem das Albuminat gerade

noch in Lösung bleibt, habe ich folgende Versuche angestellt.

Ich vermischte die Viertelnormallösungen des sauren phosphorsauren Kalis, des neutralen phosphorsauren Natrons und des schwefelsauren Natrons in solchen Mengen, dass die in dem erhaltenen Gemenge enthaltenen Salze in einem solchen gegenseitigen Verhältnisse standen, wie es sich bildet, wenn man eine Viertelnormallösung des neutralen Phosphats mit verschiedenen aber bekannten Mengen Viertelnormal-Schwefelsäure versetzt, und prüfte nun diese Lösungen in ihrem Verhalten gegen eine Kalialbuminatlösung. Es entstand keine Trübung beim Zusatz derselben zu Kalialbuminatlösung, wenn die Lösung enthielt

Neutrales Phosphat,	Sulphat,	saures Phosphat.
9 Cc.	1 Cc.	1 Cc.
8 „	2 „	2 „
7 „	3 „	3 „
6 „	4 „	4 „
5 „	5 „	5 „
4 „	6 „	6 „
3 „	7 „	7 „
2 „	8 „	8 „
1 „	9 „	9 „
0,3 „	9,7 „	9,7 „

Dagegen trat eine starke Trübung ein, als ein Gemenge von

neutralem Phosphat	Sulphat	saurem Phosphat
0,2 Cc.	9,8 Cc.	9,8 Cc.

mit Kalialbuminat vermischt wurde; und wurde jene geringe Menge neutralen Phosphats noch um 0,1 Cc. herabgedrückt, unter gleichzeitiger entsprechender Vermehrung der beiden andern Salze, so konnte durch dieses Gemenge vollständige Fällung des Eiweisskörpers erzielt werden. Ganz ebenso verhalten sich Gemenge von saurem und neutralem phosphorsauren Alkali, ohne Beimengung von schwefelsaurem Salz.

Um die fällende Wirkung einer Lösung von saurem

phosphorsauren Alkali aufzuheben, genügt sonach eine relativ sehr kleine Menge von neutralem phosphorsauren Alkali, welche jedoch nicht unter ein bestimmtes Minimum sinken darf. Dieses Minimum beträgt, so weit es sich nach dem obigen Verfahren bestimmen lässt, 0,1 Cc. für 3,2 Cc. der Lösung des sauren phosphorsauren Alkalis oder 1 Mol. M_2HPO_4 auf 32 Mol. MH_2PO_4.

Aus diesem Umstande erklärt sich auch die Thatsache, dass zum Fällen einer Alkalialbuminatlösung weit mehr saures Phosphat als freie Schwefelsäure nöthig ist, während eigentlich eine äquivalente Menge des Phosphats erforderlich wäre. Denn das saure Phosphat bewirkt die Fällung, d. h. die Zersetzung des Alkalialbuminats in keiner anderen Weise als die freie Säure, es entzieht dem Albuminat die Basis. Während aber bei Anwendung von Schwefelsäure diese blos in ein Sulphat übergeht, welches das gefällte Eiweiss nicht zu lösen vermag, verwandelt sich das saure Phosphat in neutrales Salz, welches für sich das Eiweiss aufzulösen im Stande ist. Um Alkalialbuminat aus seiner Lösung abzuscheiden, muss man also so viel saures Alkaliphosphat zusetzen, bis die Menge des neutralen Phosphats, welche sich aus der Basis des Alkalialbuminats und einem Theil des sauren Phosphats bildet, im Verhältniss zu dem sauren Phosphat weniger beträgt als 1 Mol.: 32 Mol.

Enthält eine Albuminatlösung nicht mehr saures Phosphat als das Aequivalent des gleichzeitig vorhandenen neutralen Phosphates, so lässt sich die Thatsache, dass das Albumin in Lösung bleibt, leicht erklären. Das saure Phosphat entzieht dem Albuminate die Basis, und ein entsprechender Theil des sauren Phosphats geht in das neutrale Phosphat über; dem in Freiheit gesetzten Eiweiss wird aber von dem neutralen Phosphat wieder die zu seiner Lösung nöthige Basis zugeführt, wobei sich wieder saures Phosphat bildet. Die Mengen des gebildeten sauren und neutralen Phosphats sind sich aber äquivalent, und es wird durch diesen Vorgang die Gleichgewichtslage der Moleküle nicht gestört. Allein die Albuminat-

lösung giebt auch dann keinen Niederschlag, wenn sie im Verhältniss zu dem in der Flüssigkeit schon vorhandenen oder in ihr erst entstehenden neutralen Phosphat, weit mehr saures enthält, als dem erläuterten durch eine Gleichung ausgedrückten Vorgange entspricht. In diesem Falle lässt sich nun zwar der chemische Process auch nicht anders deuten, wie in dem angeführten Beispiele, aber die Gleichung, welche den Process ausdrückt, entspricht nicht mehr den gegebenen Mengenverhältnissen; die relativ kleinere Menge neutralen Phosphats nimmt an der Reaction 32 mal so oft Antheil, als das saure Phosphat.

Man wird also diesen Process in die Kategorie der Gleichgewichts-, oder limitirten Reactionen einreihen können, und erledigt sich hiemit die von Rollett unter 3 aufgeworfene Frage.

Aus Vorstehendem lässt sich nun leicht auf die Zusammensetzung und Wirkungsweise jenes von Rollett unter 2 angeführten Gemenges schliessen, welches entsteht, wenn man einer der erwähnten freien Säuren so lange neutrales phosphorsaures Alkali zusetzt, bis eine Probe Kalialbuminatlösung durch einen Tropfen jener Lösung nicht mehr gefällt wird. Dieses sauer reagirende Gemenge, welches sich in allen Verhältnissen mit Kalialbuminatlösungen mischen lässt, besteht aus dem neutralen Alkalisalz der verwendeten Säure, einer diesem äquivalenten Menge sauren phosphorsauren Alkalis und einer mit letzterem in dem bekannten Verhältnisse stehenden Menge neutralen Alkaliphosphats.

Versetzt man nämlich 9,7 Cc. Viertelnormal-Schwefelsäure so lange mit der Viertelnormallösung des neutralen phosphorsauren Natrons, bis das Gemenge eben jene Eigenschaft hat, sich mit Kalialbuminatlösungen ohne Trübung mischen zu lassen, wozu man von dieser Lösung 10 Cc. verbraucht, so erhält man ein Gemenge, welches die gleiche Zusammensetzung hat, wie das, welches entsteht, wenn man 9,7 Cc. der Viertelnormallösung des sauren Phosphats, mit 9,7 Cc. der des schwefelsauren

Natrons und 0,3 Cc. der des neutralen Natronphosphats mischt; beide Salzlösungen reagiren sauer und lassen sich mit Kalialbuminat, ohne einen Niederschlag zu geben, mischen. Diese beiden Eigenschaften kommen jedoch auch allen andern Gemengen von schwefelsauren, essigsauren, salpetersauren oder Chloralkalien mit sauren und neutralen phosphorsauren Alkalien zu, sobald nur die Menge des neutralen Phosphats im Verhältniss zum sauren nicht unter jenes Minimum herabsinkt.

Die gewonnenen Erfahrungen lassen ferner auch leicht bestimmen, unter welchem Verhältnisse Alkalialbuminat bei Gegenwart von neutralem Natronphosphat durch Schwefelsäure, Essigsäure etc. vollständig ausgefällt wird. Auf alle Fälle darf in dem Verhältniss zu dem entstehenden sauren Phosphat, nicht mehr neutrales Phosphat vorhanden sein als jenem Minimum entspricht. Von weiterem Einfluss ist das Verhältniss der Menge des neutralen Phosphats zu der des Alkalialbuminats. Ist nur so wenig neutrales Phosphat vorhanden, dass die Menge des aus diesem hervorgehenden sauren Phosphats, zur Zersetzung des Albuminats nicht genügt, so muss die Fällung durch die Säure beendet werden. Ist aber die dazu genau hinreichende Menge neutralen Phosphats vorhanden oder mehr, so muss so viel Säure zugefügt werden, bis das noch unzersetzt bleibende neutrale Phosphat zu dem gebildeten sauren in dem Verhältnisse steht, in welchem es nicht mehr im Stande ist, der Fällung des Albuminats entgegen zu wirken. —

Da auch Essigsäure, Chlorwasserstoff- und Salpetersäure die neutralen phosphorsauren Alkalien, in saure phosphorsaure Alkalien unter Bildung der den Säuren entsprechenden Alkalisalze verwandeln, und Lösungen saurer phosphorsaurer Alkalien mit entsprechenden Mengen der genannten Alkalisalze versetzt, — die entstandene Verdünnung in Rechnung gezogen — in ihrer Kalialbuminat-fällenden Kraft nicht verändert werden, so ist ein gleiches Verhalten dieser Säuren, wie das der Schwefelsäure, ohne Bedenken anzunehmen. Ein Gleiches gilt auch

zweifelsohne von der Milchsäure; der Nachweis hierfür konnte indess nicht geführt werden wegen der Unmöglichkeit, sich ganz reines milchsaures Alkali darzustellen; denn die milchsauren Alkalien krystallisiren nicht, und auch durch Neutralisiren einer Alkalilauge mit Milchsäure kann man diese Salze nicht rein erhalten, weil das neutrale milchsaure Kali, wie ich in anderer später zu erwähnender Weise gefunden habe, ebenso wie das essigsaure schwach alkalisch reagirt.

Nur für die Phosphorsäure trifft die Vermuthung Rollett's, dass sich bei den in Rede stehenden Processen die verschiedenen Säuren verschieden verhalten möchten, zu, wie sich aus dem chemischen Charakter der Phosphorsäure leicht ableiten lässt. Denn während sich ein Molekül der angeführten einbasischen Säuren, zu einem Molekül sauren Phosphat und einem Molekül neutralen Alkalisalz der zugefügten Säure umsetzt:

$$Na_2HPO_4 + HNO_3 = NaH_2PO_4 + NaNO_3$$

oder bei Anwendung von Schwefelsäure, 2 Mol. neutrales Phosphat mit 1 Mol. Schwefelsäure wieder blos 2 Mol. saures Phosphat geben, wie die Gleichung

$$2\,Na_2HPO_4 + H_2SO_4 = 2\,NaH_2PO_4 + Na_2SO_4$$

ausdrückt, so muss hingegen durch Phosphorsäure ein Mol. neutrales Phosphat in 2 Mol. saures verwandelt werden:

$$Na_2HPO_4 + H_3PO_4 = 2\,NaH_2PO_4.$$

Man wird also zu einer neutrales Phosphat enthaltenden Alkalialbuminatlösung weniger Phosphorsäure als Schwefelsäure von demselben Titer setzen müssen, um das Eiweiss auszufällen; was sich auch durch Versuche bestätigt hat, die wie die früheren mit Viertelnormallösungen des Salzes und der Säure gegen $^1/_4$ procentige Kalialbuminatlösungen ausgeführt wurden:

Kalialbuminat	neutrales Phosphat	Schwefelsäure	Phosphorsäure.
10 Cc.	5 Cc.	5 Cc.	4,9 Cc.
10 „	10 „	9,9 „	9,7 „
20 „	5 „	5,1 „	4,9 „
20 „	10 „	10 „	9,8 „

Aus denselben Gründen wird man, um durch Zusatz einer Lösung von neutralem Alkaliphosphat zu Phosphorsäure, jenes sauer reagirende, das Kalialbuminat nicht fällende Gemenge zu bekommen, mehr einer solchen Lösung verwenden müssen, als wenn man ein solches Gemenge aus einer der anderen aufgeführten Säuren bereiten wollte. Während wie früher angegeben 10 Cc. der Viertelnormallösung von neutralem phosphorsauren Natron erforderlich war, um 9,7 Cc. der Viertelnormal-Schwefelsäure in jenes Gemenge zu verwandeln, wurde zu denselbem Zweck für eine gleiche Menge Viertelnormal-Phosphorsäure, 10,2 Cc. jener Lösung von neutralem Natronphosphat verwendet.

Der Vorgang, welcher stattfindet, wenn man den aus Alkalialbuminat gerade ausgefällten Eiweisskörper in einer eben genügenden Menge neutralen Alkaliphosphats löst, worauf die Lösung sauer reagirt, erklärt sich nach der von Rollett angegebenen Weise: das neutrale Alkaliphosphat giebt einen Theil seiner Basis an das Eiweiss ab, während es selbst in das saure Salz übergeht. Nach den gemachten Erfahrungen müssen wir jedoch hinzufügen, dass ausser der Menge neutralen Phosphats, welche gerade genügt, um das Albumin in Albuminat überzuführen, und das dann als saures Phosphat vorhanden ist, noch so viel unzersetztes neutrales Phosphat in Lösung sein muss, als dem früher angeführten Verhältnisse zwischen neutralem und saurem Phosphat entspricht, wenn die Lösung des Eiweisses eine vollständige sein soll. Löst man dagegen nur unvollständig, so muss angenommen werden, dass sich nicht die ganze Menge des zugesetzten neutralen phosphorsauren Alkalis an jener Reaction betheiligt, sonach unzersetztes neutrales Phosphat in der Lösung bleibt, oder dass das bei der Lösung des Eiweisskörpers entstehende saure Phosphat wieder eine theilweise Fällung des Albuminats verursacht, wobei eine Rückbildung von neutralem phosphorsauren Alkali stattfindet.

In ganz ähnlicher Weise, wie durch das neutrale Phosphat, wurde die Fällung der Kalialbuminatlösung auch bei Eintritt saurer Reaction durch das basische Natron-

phosphat Na_3PO_4 verhindert. Zwischen den beiden Salzen findet nur insofern ein Unterschied statt, als das basische Phosphat noch einmal so viel Basis an der Reaction betheiligen lässt als das neutrale.

Wie die Alkaliphosphate verhält sich nun auch nach meinen Untersuchungen das neutrale Magnesiaphosphat $MgHPO_4$.

Eine mit der gesättigten Lösung dieses Salzes (im Liter Flüssigkeit 0,811 Grm. $MgHPO_4$ enthaltend) vermischte Kalialbuminatlösung kann mit einer gewissen Menge freier Säure versetzt werden, wobei saure Reaction eintritt, ohne dass sich die Flüssigkeit trübt, indem die zugesetzte Säure zur Bildung von saurem Phosphat verwendet wird; erst auf weiteren Säurezusatz erfolgt die Fällung des Eiweisskörpers. Der durch Säuren aus Kalialbuminat abgeschiedene Eiweisskörper löst sich jedoch auf Zusatz von Magnesiaphosphatlösung nicht wieder auf, da das Magnesiaalbuminat, welches hiebei entstehen müsste, nicht löslich zu sein scheint.

II. Die Reaction der Milch und anderer thierischer Flüssigkeiten.

Aus Allem, was bis jetzt über das Verhalten der Lösungsgemenge von Kalialbuminat und phosphorsauren Alkalien gesagt wurde, geht das Eine mit Bestimmtheit hervor, dass solche sauer reagirende Lösungsgemenge, neben saurem phosphorsauren Alkali, immer noch eine bestimmte Menge neutralen Alkaliphosphats enthalten müssen. In solchen Lösungen darf letztere nicht unter ein bestimmtes Minimum herabgehen, wohl aber dieses weit überschreiten, ohne dass die saure Reaction der Lösung verschwindet.

Diese Lösungen, welche sowohl saures als neutrales phosphorsaures Alkali enthalten, reagiren nicht nur sauer, sondern wegen ihres Gehaltes an neutralem phosphorsauren Alkali, zu gleicher Zeit auch alkalisch; sie röthen blaues und bläuen rothes Lakmuspapier.

Dieses Verhalten, welches der Beobachtung Rollett's entgangen ist, erscheint geeignet, die Frage in bestimmtester Weise zu beantworten, ob die saure Reaction der frischen Milch von saurem phosphorsauren Natron herrühre, wie es C. G. Lehmann[1]), oder von freier Milchsäure, wie es Hoppe[2]) will. Wenn die Anschauung Lehmann's die richtige ist, die ja Rollett durch seine Untersuchungen zu unterstützen suchte, so muss die Milch neben der sauren auch zu gleicher Zeit die alkalische Reaction zeigen; d. h. eine und dieselbe Milch muss blaues Lakmuspapier roth und rothes Lakmuspapier blau färben. Diess ist, wiewohl es bisher nicht bekannt war, auch in Wirklichkeit der Fall. Ich habe ungefähr 40 Proben Kuhmilch auf ihre Reaction geprüft, darunter 8, welche eben erst gemolken worden waren und diese alle zeigten sowohl saure, als auch zu gleicher Zeit alkalische Reaction.

Die Intensität beider Reactionen ist sehr wechselnd, einmal überwiegt die saure, einmal die alkalische; wenn die alkalische Reaction schwächer ist, muss man das rothe Lakmuspapier einige Secunden in die Milch eingetaucht lassen, und den herausgenommenen Streifen auf einer Porzellanplatte mit Wasser abspritzen; er zeigt dann immer eine mehr oder weniger stark violette Färbung. Selbstverständlich ist zur Reactionsprüfung nur sehr empfindliches, weder Säure- noch Alkaliüberschuss enthaltendes Lakmuspapier zu verwenden. Viel deutlicher und intensiver erscheinen aber diese Reactionen, wenn man dünne mit Lakmustinctur bestrichene Gypsplatten verwendet, wie sie Liebreich[3]) zur Reactionsprüfung thierischer Gewebe vorgeschlagen hat. Diese gestatten, da die trockenen Gypsplatten begierig die darauf gebrachten Flüssigkeiten einsaugen, dass eine bestimmte Menge Lakmusfarbstoff mit einer verhältnissmässig grossen Menge saurer oder

---

[1]) C. G. Lehmann a. a. O.

[2]) F. Hoppe, Virchow Arch. 17, 417—451.

[3]) Liebreich, Ber. Berl. chem. Ges. 1, 48, 1868.

alkalischer Flüssigkeit in Berührung kommt, was eine gesteigerte Intensität der Reaction zur Folge hat. Eine alkalische Flüssigkeit, welche Lakmuspapier nur sehr schwach violett färbt, erzeugt, besonders, wenn man kurz vorher durch Bestreichen mittelst sehr verdünnter Schwefelsäure die Gypsplatte lebhaft geröthet hat, geradezu einen blauen Fleck auf ihr, wenn man einen Tropfen der zu prüfenden Flüssigkeit auf dieselbe bringt.

Die Eigenschaft, zu gleicher Zeit blaues Lakmuspapier zu röthen und rothes zu bläuen, wurde schon vor längerer Zeit an manchen Harnen beobachtet und ist von Heller amphigene, von Bamberger[1]) amphotere Reaction genannt worden.

Die unzweifelhaft amphotere Reaction der Milch macht es erklärlich, dass bis jetzt die widersprechendsten Angaben über diese Reaction gemacht wurden, und dass die Literatur über diese Frage zu einer verhältnissmässig so umfangreichen anwachsen konnte. Während die Einen die Reaction der normalen frischen Kuhmilch sauer fanden, erklärten sie die Anderen für alkalisch. Schlossberger[2]) hat die älteren Angaben und Beobachtungen über diesen Gegenstand sehr sorgfältig in zwei Artikeln zusammengestellt, aus welchen ersichtlich ist, wie gross die Anzahl Derer war, welche sich mit dieser Frage beschäftigten, und dass die sehr zahlreich angestellten Versuche Dieser sich gegenseitig auffallend widersprachen.

Während Berzelius, Peligot, Lassaigne die normale Milch sauer fanden, wurden den Beobachtungen jener durch Donné's und Simon's Beobachtungen und durch die Versuche der Giessener Schule die Behauptung gegenüber gestellt, dass die Alkalescenz ganz frischer normaler Milch die Regel sei; und man erklärte die Fälle, wo man saure Reaction fand, als durch verspätete Prüfung der Milch oder Krankheit der Thiere veranlasst. Ja, wenn man saure Reaction der frischen Milch beobachtete, so wurde

---

[1]) Bamberger, Würzburger med. Zeitschrift 1861, 93.

[2]) Schlossberger, Ann. Chem. Pharm. 87, 317 und 96, 76.

sie als besondere Ausnahme erachtet, so dass man sie eigens beschrieb (Moleschott[1]), zwei Fälle saurer Kuhmilch bei Stallfütterung).

Warum die Reaction der frischen Milch bald sauer, bald alkalisch gefunden wurde, war wohl zunächst davon abhängig, welches Lakmuspapier man zufällig oder von vorgefasster Meinung geleitet, zuerst zur Prüfung der Milch brauchte. Prüfte man mit dem blauen Papier, so fand man die Reaction sauer, konnte nun nicht auf den Gedanken kommen, dass dieselbe Flüssigkeit auch noch das rothe Papier bläue, und unterliess so die weitere Prüfung; und umgekehrt. Vielleicht übersah man auch die eine oder andere Reaction, weil das Reagenspapier nicht sehr empfindlich war. Dass aber gleichwohl die amphotere Reaction der Milch der Wahrnehmung nicht entging, wenn sie auch in ihrer Bedeutung falsch aufgefasst wurde, ergiebt sich aus einigen Angaben, nach welchen verschiedene Portionen frischer Milch, aus ein und demselben Euter, von ein und derselben Melkung verschiedene Reactionen besitzen sollten. So fand Fraas[2]) einmal die erste Maass bei der Melkung alkalisch, die nächste sauer. Schlossberger[3]) erhob schon Bedenken gegen die Richtigkeit dieser Beobachtung, da es schwer zu erklären sei, wie zur selben Zeit in demselben Euter saure und alkalische Milch vorkommen könne. Ebenso fand W. Zahn[4]) in neuerer Zeit bei seinen Untersuchungen, dass „die Reaction der Milch selten schwach alkalisch, noch seltener neutral, meistens aber schwach sauer war. Letztere Erscheinung zeigte sich immer bei den erstgemolkenen Portionen, während die letzten meistens schwach alkalisch reagirten, so dass diese drei Zustände in der Milch desselben Euters vorkommen können."

Die Annahme dieser beiden Beobachter, wonach die

[1]) Moleschott, Arch. f. physiol. Heilkunde 1852, 697.
[2]) Fraas, Virchow Arch. 7, 318.
[3]) Schlossberger, Ann. Chem. Pharm. 96, 76.
[4]) W. Zahn, Pflüger's Arch. f. Physiol. 1869, 602.

in dem Euter befindliche Milch also schichtenweise entweder sauer oder alkalisch reagire, ist ein Analogon zu jenen Ammoniak-Inseln im Harn, mittelst welcher Vogel[1]) die amphotere Reaction mancher Harne erklären wollte.

Ganz undenkbar ist eine Mich von neutraler Reaction, da es weder ein neutral reagirendes Alkaliphosphat, noch ein Gemenge von phosphorsauren Alkalisalzen mit 1, 2, oder 3 Atomen Basis giebt, welches neutral reagirt. Obwohl die Angaben, man habe Milch von neutraler Reaction gefunden, oder man habe die Milch „genau" neutralisirt, sehr zahlreiche sind, so ist nichts desto weniger die Unrichtigkeit derselben anzunehmen. Ebenso können die Angaben, nach welchen durch die Selbstsäuerung eine alkalisch reagirende Milch, erst neutral dann sauer werde, als nicht dem Thatbestand entsprechend bezeichnet werden. Will man hier nicht annehmen, dass diese Angaben nur auf Schlüssen und nicht auf Beobachtungen beruhen, insofern, als man anfangs alkalische, später saure Reaction beobachtete und dann annahm, dass zu dem Zeitpunkt, wo der Uebergang aus der alkalischen in die saure Reaction stattfand, die Milch nothwendig neutral reagirt haben müsse, so lassen sie sich nur unter der Annahme mit den Thatsachen in Einklang bringen, dass man eine an Alkaliphosphaten sehr arme Milch mit sehr schlecht bereitetem Lakmuspapier geprüft hat. Denn setzt man, um die saure Reaction einer Milch abzustumpfen, derselben verdünntes Alkali zu, bis die saure Reaction verschwunden ist, so reagirt die Milch stark alkalisch; während umgekehrt, wenn man die alkalische Reaction der Milch verschwinden machen will, man so viel Säure zusetzen muss, dass stark saure Reaction eintritt; eine so blos sauer reagirende Milch gerinnt aber schon beim Erwärmen, da die Menge des anwesenden neutralen phosphorsauren Alkalis durch den Säurezusatz, zu einer durch Lakmus nicht mehr nachweissbaren herabgedrückt wurde.

---

[1]) F. Vogel, in Vogel u. Neubauer, Analyse des Harns. 5. Aufl. 231.

Die Erkennbarkeit neutralen Alkaliphosphats neben saurem, und umgekehrt, hat, da sich die Reactionen gegenseitig doch in ihrer Intensität beeinträchtigen, natürlich ihre Grenzen, so dass sich minimale Mengen des einen, neben grossen Mengen des andern je nach der Empfindlichkeit der Lakmusreagentien nicht oder doch sehr zweifelhaft zu erkennen geben. Da man zur frischen Milch relativ ziemlich viel freie Säure zusetzen muss, um sie in jenen Zustand überzuführen, wo sie beim Erwärmen gerinnt (welche Gerinnungsweise übrigens noch besprochen werden soll), so zeugt diess von der Anwesenheit einer Menge neutralen phosphorsauren Alkalis, welche hinreicht, die alkalische Reaction der Milch zu einer unschwer erkennbaren zu machen.

Ebenso wenig wie es eine nur sauer reagirende, frische Milch giebt, kann es eine nur alkalisch reagirende geben. Denn berücksichtigt man, wie aus den Untersuchungen von Marchand[1]), Hoppe[2]), Setschenow[3]) und Pflüger[4]) hervorgeht, dass die frische Milch constant Kohlensäure absorbirt enthält (nach Setschenow 5,01—6,74 Volumprocente), und dass die Kohlensäure sicher wenigstens zum grössten Theil von neutralem phosphorsauren Alkali in der von Fernet angenommenen Weise absorbirt ist, so muss in der Lösung neben saurem kohlensaurem Alkali auch saures phosphorsaures Alkali bestehen und die Milch wenigstens eine dieser Menge sauren Salzes entsprechende saure Reaction zeigen. Mit dieser Voraussetzung stimmen einige Erfahrungen überein, welche ich gemacht habe; so zeigte eine Lösung von neutralem phosphorsauren Natron, in die Kohlensäure eingeleitet wurde, amphotere Reaction. Ferner wurden zweimal verschiedene Proben noch warmer Kuhmilch mittelst einer gewöhnlichen Luftpumpe ausgepumpt, und zwar war die Vorkehrung

---

[1]) Marchand, Dies. Journ. **44**, 251.
[2]) Hoppe, Virch. Arch. **17**, 417.
[3]) Setschenow, Zeitschrift f. ration. Med. [3] **10**, 285.
[4]) Pflüger, dessen Archiv der Physiol. 1869, 166.

getroffen, dass das aus der Milch austretende Gas durch Barytwasser streichen musste. Das Barytwasser trübte sich dabei stark und die Proben reagirten nach dem Auspumpen etwas stärker alkalisch als vorher, aber nebenbei noch immer sauer, woraus folgt, dass sich das saure phosphorsaure Alkali mit dem kohlensauren Alkali umgesetzt und sich etwas mehr neutrales phosphorsaures Alkali gebildet hatte.

Da eine Lösung des Magnesiaphosphats $MgHPO_4$ mit etwas einer freien Säure versetzt, ebenfalls amphotere Reaction zeigt, so ist es wahrscheinlich, dass auch die in der Milch enthaltenen Magnesiaphosphate an der amphoteren Reaction der Milch Antheil haben; wiewohl dieser Antheil wegen des verhältnissmässig sehr geringen Gehaltes der Milch an Magnesia nur ein sehr geringer sein kann. Selbstverständlich zeigt auch eine mit der Lösung des genannten Salzes versetzte Kalialbuminatlösung, nachdem sie durch Zufügen freier Säure angesäuert wurde, wobei noch keine Trübung eintrat, amphotere Reaction.

Die alkalische Reaction der Milch ist in bei weitem stärkerer Intensität zu beobachten, wenn man die Milch erhitzt und sie bei dieser Temperatur mit rothem Lakmuspapier prüft. Eine bei gewöhnlicher Temperatur das rothe Papier nur hellviolett färbende Milch färbt in der Hitze geprüft dasselbe dunkel violett. Lässt man dieselbe Milch wieder erkalten, so zeigt sie ihre alkalische Reaction in unveränderter Intensität, wie vor dem Erhitzen. Es ist diess eine Erscheinung, welche nichts charakteristisches für die Milch bietet, sondern allen schwach alkalischen Flüssigkeiten zukommt. Höchst verdünnte Lösung von phosphorsaurem oder kaustischem Natron zeigt ganz dasselbe Verhalten: beim Prüfen in der Hitze eine auffallend stärker alkalische Reaction. Auch violette Lakmuslösung erscheint in der Hitze (80°—90°) merklich mehr blau, als eine mit ihr in gleich dicker Flüssigkeitsschicht verglichene kalte Portion dieser Lösung. Dass diese Thatsache nur eine Wärmewirkung, nicht etwa Folge einer Concentrationsveränderung durch Verdampfen sei, geht

daraus hervor, dass die wieder abgekühlte alkalische Lösung dieselbe Intensität der Alkalescenz wahrnehmen lässt, wie sie sie vor dem Erhitzen zeigte.

Ebenso lässt sich die Zunahme der alkalischen Reaction in der Hitze an amphoter reagirenden Lösungsgemengen von neutralem und saurem Alkaliphosphat oder an einer Lösung von Magnesiaphosphat, welche so viel saures Salz enthält, dass beim Kochen keine Trübung entsteht, beobachten; die saure Reaction dieser Lösungen dagegen zeigt in der Wärme keine merkliche Veränderung.

Man könnte beim Alkaliphosphat vielleicht auf den Gedanken kommen, dass das neutrale Phosphat in einem solchen Gemenge sich in basisches, welches bekanntlich viel stärker alkalisch reagirt als das neutrale, und in saures Salz zersetzt; ähnlich wie sich ja auch das neutrale Kalkphosphat (Ca_2HPO_4) beim Kochen mit Wasser in saures und basisches Salz spaltet. Allein das Unrichtige dieser Annahme ergiebt sich schon aus den soeben mitgetheilten Thatsachen.

Ich habe die Erscheinung, dass die Milch in der Hitze stärker alkalisch reagirt, hervorgehoben, weil ich zeigen will, dass man dieselbe Thatsache an anderen thierischen Flüssigkeiten ebenfalls beobachtete, sie aber in ganz anderer Weise erklärte und aus dieser vermeintlichen Erklärung weitere Schlüsse zog.

So beobachtet man, dass Flüssigkeiten, welche durch Kochen coagulables Eiweiss enthalten (Blutserum, hydropische Flüssigkeiten, verdünntes Hühnereiweiss) nach dem Erhitzen stärker alkalisch reagiren als vorher, und hat deshalb angenommen, dass sich vom Eiweiss beim Coaguliren durch Kochen Alkali abspalte.

Mit dieser Annahme erklärt sich Funke[1]) die von Du Bois-Reymond beobachtete Thatsache, dass ein frischer Muskel nach fünf Minuten langem Eintauchen in siedendes Wasser, stärker alkalisch reagire als vorher.

---

[1]) Funke, Ber. d. k. sächs. Ges. d. Wissenschaften 1859, 161.

Gerhardt[1]) gründete auf dieselbe Annahme die Theorie, Hühner- und Serumeiweiss seien als saure Alkali-Eiweissverbindungen (mit 1 Atom Basis), Caseïn als neutrale (mit 2 At. Basis) aufzufassen.

Dass auch die genannten Flüssigkeiten dasselbe Verhalten zeigen würden, wenn sie vollkommen eiweissfrei wären und nur die Salze jener thierischen Flüssigkeiten enthielten, liegt nach dem Erörterten auf der Hand. Auch wenn nachgewiesen würde, dass in solchen Flüssigkeiten durch das Kochen die Alkalescenz wirklich zunähme, so berechtigte diess doch immer noch nicht zu der Annahme einer Alkaliabspaltung vom Eiweiss; denn alle die genannten thierischen Flüssigkeiten, an denen die angebliche Alkaliabspaltung beobachtet wurde, enthalten kohlensaures Alkali; säuert man eine solche Flüssigkeit, behufs vollständiger Abscheidung des Eiweisskörpers vor dem Kochen an, so entsteht aus dem einfach kohlensauren Alkali doppelt kohlensaures Salz, welches sehr schwach alkalisch reagirt. Beim Kochen geht dieses in das viel stärker alkalisch reagirende, einfach kohlensaure Salz über, und die gekochte Flüssigkeit kann dann thatsächlich stärker alkalisch reagiren als vor dem Kochen. Es scheint jedoch vornehmlich das Prüfen der noch heissen Flüssigkeit jene Beobachtung zur Folge gehabt zu haben. Wenigstens konnte ich für Hühnereiweiss, das doch verhältnissmässig viel kohlensaures Alkali enthält, nach dem Erkalten der coagulirten Flüssigkeit nur eine äusserst geringe Zunahme der Alkalescenz constatiren. Ich verdünnte Hühnereiweiss sehr stark, versetzte mit Schwefelsäure, bis rothes Lakmuspapier schwach violett gefärbt wurde und erhitzte. Die noch heisse Flüssigkeit färbte das Lakmuspapier deutlich blauviolett, während die wieder erkaltete Flüssigkeit nur eine sehr wenig intensivere alkalische Reaction als vor dem Kochen zeigte. Das letztere ist viel zu wenig in die Augen springend und nur wahrzunehmen, wenn man ganz

[1]) Gerhardt, Lehrb. d. org. Chem. Uebersetzg. v. Rud. Wagner. Leipzig 1857, 4, 477.

gleich gefärbte Lakmuspapierstreifen, welche gleich lange Zeit in die Flüssigkeiten eingetaucht waren, neben einander auf eine weisse Porzellanplatte legt und mit einander vergleicht; während die stärkere Violettfärbung, die man beim Prüfen der noch heissen Flüssigkeit erhält, ganz auffallend ist und gar nicht übersehen werden kann. Man kann mit Gewissheit annehmen, dass die Beobachtung einer vermeintlichen Alkaliabspaltung beim Coaguliren der Eiweisskörper in der Hitze in nichts Weiterem bestand, als in jener scheinbar stärker alkalischen Reaction, welche alle schwach alkalischen Flüssigkeiten zeigen, enthalten sie Eiweiss oder nicht, wenn man sie bei höheren Temperaturgraden prüft.

Kühne[1]) führt an, dass auch Lösungen von reinem Lieberkühn'schen Albumin in nicht zu concentrirten Salzlösungen nach dem Kochen stärker alkalisch reagiren als vorher. Allerdings reagirt eine Eiweisslösung, welche man sich so herstellt, dass man eine Lieberkühn'sche Kalialbuminatlösung durch verdünnte Säure fällt, und den frisch gefällten Niederschlag in Chlornatriumlösung wieder auflöst, nach dem Coaguliren durch Kochen schwach alkalisch. Diess ist aber auch der Fall, wenn man die Flüssigkeit mit dem eben gefällten Albumin, ohne letzteres vorher in Kochsalz zu lösen, kocht; die hierbei ebenso intensiv auftretende alkalische Reaction kann in diesem Falle um so weniger einer Alkaliabspaltung zugeschrieben werden, als hier dem Alkalialbuminat die Basis schon durch die Säure entzogen war. Die Ursache derselben ist vielmehr in dem schon angeführten Verhalten des sauren kohlensauren Alkalis beim Kochen, und in der Eigenthümlichkeit aller schwach alkalisch reagirenden Flüssigkeiten zu suchen, scheinbar stärker alkalisch zu reagiren, wenn sie in der Wärme auf ihre Reaction geprüft werden.

Bedient man sich nämlich zur Prüfung der Reaction der Gypsplatten statt des Lakmuspapiers, so gewinnt man

---

[1]) Kühne, Lehrbuch d. physiol. Chem. 1868, 178.

sehr bald die Ueberzeugung, dass es überhaupt unmöglich ist, sich eine neutral reagirende Kalialbuminatlösung zu verschaffen. Die Lösungen reagiren immer alkalisch, enthalten also freies Alkali. Durch die Einwirkung der Kohlensäure der Atmosphäre geht dieses sehr bald in kohlensaures Salz über, aus welchem beim Ausfällen des Albumins durch Säure saures kohlensaures Salz entsteht; beim Kochen wird dieses wieder in das neutrale Salz verwandelt; und diese so entstandene minimale Menge neutralen kohlensauren Salzes verursacht jene sehr schwach alkalische Reaction, deren deutliche Erkennbarkeit überdiess dadurch ermöglicht wird, dass man die Flüssigkeit in der Hitze mit Lakmusgypsplatten oder empfindlichem Reagenzpapier prüft. Diese Fehlerquelle liesse sich zwar vermeiden, wenn man den Versuch mit dem gut ausgewaschenen Niederschlag anstellte; allein diess ist deshalb unmöglich, weil sich das gefällte Eiweiss nach längerem Auswaschen nicht mehr in Kochsalzsolution auflöst. Wäre auch dieser Versuch einer Erklärung der Zunahme der alkalischen Reaction nicht stichhaltig, so ist es sicherlich auch nicht die von Kühne; denn wie sollte man sich, ohne den Boden der Chemie zu verlassen, die Abspaltung von Alkali in einer Lösung von alkalifreiem Albumin in Kochsalzlösung erklären, da die Chlorwasserstoffsäure keine sauren Salze bildet, und hiebei auch keine Chlorwasserstoffsäure entweicht.

In dem Mitgetheilten findet auch die schon erwähnte, von Du Bois-Reymond beobachtete Thatsache ihre vollständigste Erklärung. Du Bois-Reymond[1]) fand nämlich die Reaction der Querschnitte frischer, noch leistungsfähiger, quergestreifter Muskeln amphoter, ohne jedoch als die Ursache dieser Reaction, die einen grossen Theil des Muskelsaftes ausmachenden Alkali- und Magnesiaphosphate zu betrachten. Die Erscheinung, dass ein solcher Muskel, wenn er 5 Minuten lang in siedendes Wasser getaucht wird, stärkere alkalische Reaction zeigt,

---

[1]) Du Bois-Reymond, Berl. Akad.-Ber. 1859, 288.

suchte Du Bois-Reymond zuerst durch die Vermuthung zu erklären, dass sich bei dieser Temperatur im Muskel ein Alkali, vielleicht Ammoniak entwickelt habe, gab aber dann diese Erklärungsweise wieder auf, ohne Anderes an ihre Stelle zu setzen. Gewiss war auch hier die Veranlassung zu jener Beobachtung, dass der noch heisse Muskel auf seine Reaction geprüft wurde.

Gegen die Möglichkeit, dass die saure Reaction des todtenstarren Muskels von saurem phosphorsauren Kali herrühren könne, erhob Du Bois-Reymond[1]) einen scheinbar wichtigen Einwand, der jedoch, wie ich sogleich zeigen werde, gegenstandlos ist. Du Bois-Reymond machte nämlich darauf aufmerksam, dass die rothen Flecke, welche die Querschnitte todtenstarrer Muskeln auf blauem Lakmuspapier hervorbringen, beim Trocknen des letzteren nicht verschwinden und sonach dieselben „nicht allein wie die Herren Valenciennes und Frémy wollen, von saurem phosphorsauren Kali herrühren; denn die, wie Herr Mitscherlich gezeigt hat, von saurem, phosphorsauren und arsensauren Kali auf blaues Lakmuspapier gemachten Flecke verschwinden beim Trocknen, weil das Salz beim Krystallisiren wieder die Säure aufnimmt, welche das Lakmus röthete". Ich erwähne diesen Einwand, weil er ebenso gut gegen die Anschauung erhoben werden könnte, dass die saure Reaction der Milch von saurem phosphorsauren Alkali herrühre, obwohl diess bis jetzt in directer Weise noch nicht geschah. Nur Kemmerich[2]) betont einmal, dass die Milch dauernd Lakmus röthete, ob mit Hinblick auf das von Mitscherlich angegebene Verhalten des sauren phosphorsauren Kalis, ist nicht ersichtlich.

Diese Angabe Mitscherlich's, welche in vielen Lehr- und Handbüchern der physiologischen und reinen Chemie angeführt wird, kann ich jedoch in bestimmtester Weise als unrichtig bezeichnen, womit auch der Möglichkeit des erwähnten Einwandes vorgebeugt ist.

---

[1]) A. a. O.

[2]) Kemmerich, Pflüger's Archiv der Physiol. 1869, 405.

Eine Lösung von saurem phosphorsauren Kali, welches durch fünfmaliges Umkrystallisiren gereinigt war, röthete in den verschiedensten Concentrationen angewendet, das blaue Lakmuspapier dauernd; die Röthung verschwand weder nach dem Trocknen, noch nachdem die gerötheten trockenen Papierstreifen acht Tage lang aufbewahrt waren. Ebenso verhielten sich Lösungsgemenge von saurem und neutralem phosphorsauren Kali und Natron, in denen die Anwesenheit freier Säure vollkommen ausgeschlossen ist; und Lösungen von neutralem phosphorsauren Natron, welche mit Schwefelsäure bis zum Eintreten der amphoteren Reaction versetzt waren. Nie konnte ich ein Verschwinden der Röthung, wenn solche auch noch so gering war, nach dem Trocknen in der Wärme oder auch nach längerem Aufbewahren der Papierstreifen beobachten.

Es sei mir gestattet, hier noch einen Gegenstand zu berühren, der gleichfalls in Zusammenhang steht mit der amphoteren Reaction der thierischen Flüssigkeiten, nämlich die Bestimmung des Gehalts des Harns an sogenannter freier Säure.

In vielen Fällen reagirt der menschliche Harn sauer, und es unterliegt keinem Zweifel, dass diese Reaction bedingt ist durch den Gehalt des Harns an sauren phosphorsauren Salzen. Für den vorliegenden Gegenstand ist es ganz gleichgültig, mag man auch wie Kühne[1]), freilich ohne allen Grund, die Frage noch als ungelöst betrachten, ob sich nicht auch noch freie Säure an der sauren Reaction des Harns betheilige. — Man hat nun den Säuregrad des Harns, die „freie Säure" des Harns zu bestimmen gesucht und vorgeschlagen, den Harn bis zum Eintritt der neutralen Reaction, mit einer Alkalilösung von bekanntem Gehalt zu versetzen. In der That sind auch derartige Bestimmungen in grosser Anzahl ausgeführt worden. Wie geringen Werth aber dergleichen Untersuchungen haben und wie schlecht die vorgeschlagene Methode ist, ergiebt sich daraus, dass ein lösliches phosphorsaures Salz, welches

[1]) Kühne, Lehrb. d. physiol. Chemie 1868, 511.

vollständig neutral reagirt, also weder die Farbe des rothen noch des blauen Lakmuspapiers verändert, gar nicht besteht. Fügt man zu einer Lösung von saurem Alkaliphosphat Natron- oder Kalilauge allmählich in kleinen Mengen hinzu, so nimmt zwar die saure Reaction ab und verschwindet endlich ganz; aber wenn eben dieser Punkt eingetreten ist, so reagirt die Flüssigkeit, auch wenn keine Spur überschüssigen Alkalis zugesetzt worden ist, schon alkalisch; lässt man aber nur so viel Lauge zufliessen, dass die Flüssigkeit eben anfängt alkalisch zu reagiren, so reagirt sie gleichwohl noch deutlich sauer. Daraus ist ersichtlich, dass es in dieser Weise überhaupt unmöglich ist, den Säuregrad des Harns quantitativ zu bestimmen Man sollte nun meinen, dass ein so augenfälliger Umstand doch kaum den zahlreichen Beobachtern entgangen sein könnte. Das scheint auch in der That der Fall gewesen zu sein, wenn man auch nirgends eine directe Angabe hierüber findet. Es ergiebt sich diess aus der verschiedenen Weise, wie nach den Handbüchern die Endreaction festgestellt werden soll.

Charakteristisch für den Sachverhalt ist, wie Neubauer[1]) diess thut. Zunächst soll man Natronlauge zusetzen, bis das Lakmuspapier nicht mehr geröthet wird. Man prüft dann, ob die Flüssigkeit schon alkalisch reagirt, notirt sich das Volum der verbrauchten Natronlauge und macht den Versuch mit einer neuen Harnportion noch einmal, setzt jedoch einige Tropfen weniger zu „und wird nun durch häufiges Prüfen den Sättigungspunkt ganz genau treffen“. Dieser Trost, den Neubauer dem Experimentirenden giebt, man werde schon den Sättigungspunkt ganz genau treffen, den er offenbar selbst nicht getroffen hat, wenn man man nur recht häufig prüft, der Rath, etwas Unmögliches durch den Fleiss erzwingen zu wollen, ist nicht geeignet, für das Fehlerhafte der Methode Ersatz zu bieten.

[1]) Neubauer, Analyse des Harns, 5. Aufl., 157.

v. Gorup-Besanez[1]) begnügt sich mit der Vorschrift, den Harn so lange mit Natronlauge zu versetzen, bis er empfindliches blaues Lakmuspapier nicht mehr röthet, geröthetes aber noch nicht bläut; je empfindlicher aber die Reagenzpapiere sind, um so weniger wird man dieser Anforderung genügen können.

Hoppe[2]) wird dagegen doch schon den Thatsachen gerecht, wenn er vorschlägt, den Harn nur mit so viel Natronlauge zu versetzen, bis Lakmuspapier durch das Gemisch gerade violett gefärbt erscheint; wenn man auch aus andern Gründen der Tauglichkeit dieser Endreaction nicht beipflichten kann. Wenn nämlich die Bestimmung der freien Säure im Harn überhaupt einen Sinn haben soll, so kann damit nur beabsichtigt sein, den Gehalt des Harns an saurem Phosphat zu ermitteln; diesen erfährt man aber nicht, wenn man bis zur violetten Färbung des Harns titrirt, denn dann enthält der Harn noch saures Phosphat, und nach Ueberführung allen sauren Phosphats in das neutrale reagirt der Harn alkalisch. Dieser Anforderung entspricht weit besser die Vorschrift von Mohr[3]), wonach man so lange Kalilauge zu dem Harn setzen soll, bis violettes Lakmuspapier leicht gebläut wird; allein auch dann wird man der völligen Umsetzung des sauren in das neutrale Phosphat noch nicht sicher sein.

Die Unsicherheit der Endreaction bei der Bestimmung des sauren Phosphats im Harn durch Titriren mit Natronlauge hat darin ihren Grund, dass das entstehende neutrale Phosphat neben dem noch vorhandenen sauren Phosphat noch in Lösung bleibt und so die Röthung des blauen Papiers, welche das saure Phosphat bewirkt, durch das neutrale Phosphat verdeckt wird, und zwar um so mehr, je mehr die Menge des sauren Phosphats abnimmt. Dagegen wird man zu dem Ziele gelangen, wenn man dafür

---

[1]) v. Gorup-Besanez, Anleitg. z. zoochem. Anal., 3. Aufl. 1871, 297.

[2]) Hoppe-Seyler, Handb., 3. Aufl., 1870, 256.

[3]) Mohr, Lehrb. d. Titrirmethoden, 3. Aufl., 1870, 638.

sorgt, dass das neutrale Phosphat sofort nach seiner Bildung als unlösliche Verbindung aus der Lösung entfernt wird, und diess könnte man erreichen, wenn man den Harn von vorn herein mit einem Neutralsalz versetzt, welches mit dem neutralen Natronphosphat einen unlöslichen Niederschlag giebt. Dazu scheint sich vor Allem das Chlorbaryum zu empfehlen, allein gegen die gewöhnliche Annahme reagirt eine Lösung von neutralem Natronphosphat nach dem Ausfällen mit Chlorbaryum sauer, woraus folgt, dass sich neben dem neutralen phosphorsauren Baryt auch eine kleine Menge saures und basisches Phosphat bildet, sich also ein Theil des Natronphosphats mit dem Chlorbaryum in derselben Weise umsetzt, wie mit dem salpetersauren Silberoxyd die ganze Menge. Auch das Chlorcalcium eignet sich nicht zu diesem Zwecke, denn die Flüssigkeit reagirt nach dem Fällen auch sauer und sogar noch bedeutend stärker als bei Anwendung von Chlorbaryum.

Der Gegenstand muss also noch weiterer Erörterung überlassen bleiben.

III. Die Fällung der Milch durch Lab.

Durch die Nichtfällbarkeit einer reinen Kalialbuminatlösung, durch Digestion mit der Schleimhaut des Kälberlabmagens, sah sich Lieberkühn[1]), — wenn er auch diesem Unterschied wegen der noch unvollkommen gekannten Wirkungsweise des Lab's nicht zu grosses Gewicht beilegen zu müssen glaubte, — dennoch veranlasst von einer bestimmten Identitätserklärung des Kalialbuminats mit Caseïn Abstand zu nehmen. Es ergab sich jedoch bald, dass auch das Caseïn nicht unmittelbar, durch Lab gefällt wird, indem Simon[2]) zeigte, dass das Lab zunächst den Milchzucker der Milch in Milchsäure verwandelt, welche dann das Caseïn durch Basisentziehung fällt,

[1]) Lieberkühn, a. a. O.

[2]) Simon, Handb. d. medic. Chemie, 1, 85



worauf sich nun auch herausstellte, dass sich unter diesen Bedingungen das Alkalialbuminat, wie das Caseïn verhielt. So konnte M. Schultze[1]) Alkalialbuminat aus der Flüssigkeit der mittleren Arterien- und Venenhaut nach Zusatz von etwas Milchzucker durch Digestion mit Kälberlab niederschlagen. Panum[2]) löste die aus Ochsenblutserum mittelst Essigsäure gefällten Eiweisskörper in phosphorsaurem oder kohlensaurem Natron, erhielt also Natronalbuminat, emulgirte diese Lösung unter Zusatz von Milchzucker mit Fett und brachte diese künstliche Milch durch Lab zum Gerinnen. Ausführliche Versuche mit nach Lieberkühn bereitetem Alkalialbuminat machte Skrzeczka[3]) und fand, dass Alkalialbuminat nur bei Gegenwart von Milchzucker oder besser noch bei Gegenwart von Milchzucker und Fett durch Digestion mit Kälberlab gefällt wird.

So schien denn eine Verschiedenheit zwischen dem Verhalten des Caseïns und Alkalialbuminats gegen Lab nicht zu bestehen. Allein die Behauptung Simon's[4]), dass die Gerinnung einer alkalisch gemachten Milch mittelst Lab erst dann erfolge, wenn schon saure Reaction eingetreten sei, wurde durch die Beobachtungen von Selmi[5]) als unhaltbar erwiesen, dieser fand nämlich, dass das Lab die Eigenschaft habe, das Caseïn in der Wärme, auch in alkalisch reagirender Milch, ohne dass diese alkalische Reaction verschwindet, in die unlösliche Modification überzuführen, was sich durch Säurezusatz nicht bewerkstelligen lasse. Es schien darnach die Annahme, dass das Lab die Milch durch Säurebildung niederschlage, nicht haltbar und die Fällbarkeit des Caseïns durch Lab eine specifische selbständige Wirkung des Labs

---

[1]) Schultze, Ann. Chem. Pharm. **71**, 283.

[2]) Panum, Virchow's Arch. **4**, 155.

[3]) Skrzeczka, quaeritur quomodo caseïnum et natrum albuminatum pepsino afficiantur; diss. inaug. Regimonti 1855.

[4]) F. Simon, die Frauenmilch nach ihrem chem. u. physiol. Verhalten, 27.

[5]) Selmi, J. pharm. **9**, 265.

zu sein, was durch die Untersuchungen von Heintz anscheinend bestätigt wurde.

Heintz[1]) coagulirte wie Selmi eine vorher durch Alkalizusatz alkalisch gemachte Milch durch Digestion mit Kälberlab bei Temperaturen von 50°—62¹/₂° und fand nach der Coagulation „die überstehende Flüssigkeit noch immer sehr deutlich alkalisch“; andererseits bestätigte er auch die Angabe Simon's, indem er zeigte, dass bei der Coagulation einer solchen Milch durch Lab bei Temperaturen von 37¹/₂—43³/₄° eine Flüssigkeit von saurer Reaction erhalten werde. Hieraus zieht Heintz den folgenden Schluss: Wenn es auch richtig sei, dass der Milchzucker der Milch durch Kälberlab bei Temperaturen von 37¹/₂—43³/₄° in Milchsäure überführt und so das Caseïn durch Entziehung seiner Basis als unlöslich abgeschieden werde, so besitze das Kälberlab „doch andererseits die Eigenschaft, bei etwas höherer Temperatur die Coagulation desselben so zu veranlassen, dass sie der erzeugten Milchsäure nicht zugeschrieben werden kann“.[2]) Er betrachtet nur das auf letztere Art abgeschiedene Caseïn als die unlösliche Modification; denn das durch Säuren abgeschiedene Caseïn sei nur durch Entziehung der Basis unlöslich geworden, und da sich das durch Säuren gefällte Caseïn in höchst verdünntem Alkali wieder löst, so könne nur dasjenige Caseïn als coagulirt betrachtet werden, welches in einer alkalischen Flüssigkeit unlöslich ist. Heintz schloss also aus seinen Versuchen nicht blos, dass das Lab bei verschiedenen Temperaturen eine dem Wesen nach ganz verschiedene Wirkung ausübe, sondern er nahm auch an, dass das gefällte Caseïn in zwei Modificationen bestehe. In natürlicher Ausbildung dieser scheinbar begründeten Theorie verwarf Heintz[3]) nun auch die Methode, Flüssigkeiten in der Weise auf Caseïn zu prüfen, dass man sie nach Zusatz von Milchzucker mit Kälberlab bei 30°—40°

---

1) Heintz, Lehrb. d. Zoochem. 1853, 687.
2) a. a. O. 689.
3) a. a. O. 701.

digerirt, weil durch die entstandene Milchsäure alle alkalischen Eiweisslösungen gefällt würden und stellte als „das wesentlichste Unterscheidungsmerkmal des Caseïns von anderen in verdünnten Alkalien gelösten, sonst unlöslichen Proteïnsubstanzen“ — die Eigenschaft hin — „dass es auch aus alkalischen Lösungen im unlöslichen Zustande abgeschieden wird“. In neuerer Zeit haben die Angaben von Heintz durch Völcker Bestätigung gefunden. Durch mehrere Versuchsreihen hat dieser gleichfalls darzuthun gesucht, dass die Wirkung des Labs eine von einer Säurewirkung verschiedene sei, indem auch er fand, dass eine stark alkalisch gemachte Milch durch das Lab bei höherer Temperatur coagulirt werde, ohne dass die alkalische Reaction der Flüssigkeit verschwindet. Es lässt sich aber die Annahme, das Lab wirke in höherer Temperatur auf das Caseïn in anderer Weise als in niederen, leicht als irrig erweisen und zeigen, dass das Caseïn auch in höherer Temperatur nur in Folge von Säuerung der Milch durch das Lab, auch bei beständig alkalischer Reaction der Flüssigkeit niedergeschlagen werde; ferner aber lässt sich gleichfalls zeigen, dass sich das Alkalialbuminat auch hierin nicht von dem Caseïn unterscheidet. Die Möglichkeit, dass eine Albuminatlösung nach der Gerinnung noch alkalisch reagirt, lässt sich leicht folgendermassen darthun. Setzt man zu einer solchen Lösung neutrales und saures phosphorsaures Natron in einem solchen Verhältniss, dass das Albuminat gerade noch in Lösung bleibt, oder besser noch, dass das Lösungsgemenge schon schwach opalescirend wird, und erwärmt, so scheidet sich das Albumin zum grössten Theil ab. Diese Fällung ist um so vollständiger, je weniger überschüssiges neutrales und je mehr saures Alkaliphosphat vorhanden ist. Durch das Erwärmen wird eine Umsetzung zwischen dem Alkalialbuminat und dem sauren Phosphat herbeigeführt, wobei dem Albuminat die Basis entzogen wird; ein Theil des sauren Phosphats geht aber dabei in das neutrale Phosphat über, dessen alkalische Reaction sich auch neben dem noch vorhandenen sauren Phosphat bemerklich machen muss.

Lässt man andererseits die Fällung einer reinen Albuminatlösung durch Milchsäure zu Stande kommen, so erhält man gleichfalls eine alkalisch reagirende Flüssigkeit, wenn man nicht mehr Milchsäure einwirken lässt als gerade zur Fällung des Eiweisses nöthig ist. Der Ueberschuss an Milchsäure lässt sich leicht vermeiden, wenn man das Albuminat nicht vollständig ausfällt. Es entsteht dabei milchsaures Alkali, welches demnach wie z. B. das essigsaure, das citronensaure Alkali alkalische Reaction besitzen muss. Hat man aber der Albuminatlösung vorher noch ein Alkali zugesetzt, wie die letztgenannten Forscher thaten, so bildet sich um so mehr milchsaures Salz und reagirt dann diese Flüssigkeit nach nicht ganz vollständiger Ausfällung um so mehr alkalisch. Prüft man endlich die eine oder die andere Flüssigkeit, nachdem man die Gerinnung in der Wärme herbeigeführt, unmittelbar darauf, so lange sie noch heiss ist, so tritt die alkalische Reaction wegen der schon besprochenen Einwirkung der Wärme auf den Lakmusfarbstoff noch stärker hervor.

Die geschilderten Verhältnisse sind aber ganz dieselben, welche bei der Gerinnung der Milch durch Lab stattfinden. Das Lab erzeugt aus dem Milchzucker Milchsäure, durch welches das in der Milch enthaltene neutrale Alkaliphosphat in das saure übergeführt wird. Hat sich in Folge dieser Säuerung dasjenige Verhältniss zwischen dem neutralen und sauren Phosphat hergestellt, bei welchem das Albuminat in der Kälte eben nur noch gelöst ist, und ist die Temperatur hoch genug, so wird der Eiweisskörper gefällt, während die Flüssigkeit noch alkalisch ist. Neben der alkalischen Reaction lässt sich aber noch saure nachweisen, welche jenen Forschern entgangen ist. Blos sauer wird eine solche Flüssigkeit reagiren, wenn die Säurebildung über diesen kritischen Punkt bereits hinausgegangen ist. Als Beleg führe ich nun folgende Versuche an.

Milch, die durch Selbstsäuerung jenen Säuregrad erreicht hatte, wo sie in der Kälte noch flüssig war, aber beim Erwärmen auf 50° gerann, reagirte vor dem

Coaguliren nur sauer (weil nur noch wenig neutrales Phosphat vorhanden war), nach dem Coaguliren sauer und schwach, aber deutlich wahrnehmbar alkalisch. Eine Probe derselben Milch, welche durch Säurezusatz in jenen Säurezustand versetzt worden war, zeigte dasselbe Verhalten. Eine andere Probe dieser Milch, die vorher mit kohlensaurem Natron stärker alkalisch gemacht und bis zum Eintritt jenes Säuregrades der Selbstsäuerung überlassen worden war, reagirte nach dem Coaguliren durch Erwärmen auf 50° stärker alkalisch als die ohne Zusatz von kohlensaurem Natron (wegen des grösseren Gehalts an milchsauren Alkalien). Eine Probe dieser stärker alkalisch gemachten Milch wurde im Wasserbde bei 50° der Selbstsäuerung überlassen; nach 28 Stunden war sie geronnen und reagirte schwach alkalisch, eine Stunde später dagegen nicht mehr.

Diese Versuche wurden mit den gleichen Resultaten mit einer aus Kalialbuminat bereiteten künstlichen Milch wiederholt. Durch Lösen in Aether gereinigte Butter wurde mit einer 3½ procentigen Kalialbuminatlösung emulgirt, dann mit Milchzucker versetzt, ferner mit einer Lösung von phosphorsaurem Natron, der bis zur amphoteren Reaction Milchsäure hinzugefügt war und endlich mit etwas kohlensaurem Natron. Von dieser künstlichen Milch wurde eine Probe auf 50° erwärmt und dann verdünnte Milchsäure vorsichtig bis zu nicht ganz vollständig erfolgter Coagulation zugesetzt. Eine zweite Probe wurde mit etwas Labflüssigkeit versetzt und ebenfalls bei 50° digerirt. Beide Flüssigkeiten reagirten nach der Gerinnung schwach aber deutlich alkalisch.

In allen diesen Versuchen war neben der alkalischen Reaction auch saure vorhanden, ebenso wie diess der Fall war, wenn alkalisch gemachte Milch durch Lab bei 50° coagulirt wurde; und als eine mit kohlensaurem Natron bis zum Verschwinden der sauren Reaction versetzte Milch gleichfalls durch Lab bei 50° zum Coaguliren gebracht wurde, reagirte sie ebenfalls sauer und alkalisch: ein Be-

weis dafür, dass die Coagulation durch Lab auch bei höheren Temperaturen nur durch Säurewirkung erfolgt.

Eine Bestätigung für die Ansicht, dass die Coagulation des Caseïns in der Milch durch Lab auch in höheren Temperaturen nur dadurch erfolgt, dass sich aus dem Milchzucker der Milch Milchsäure bildet, welche die Abscheidung des alkalifreien Eiweisskörpers bewirkt, bieten folgende Versuche. Von frischer Milch wurden je 100 Cc. in die Kölbchen A, B, C, D, E, F und G gebracht und jede dieser Portionen mit 1 Cc. eines sehr verdünnten klaren Infusums der Schleimhaut eines Kälbermagens versetzt. Zu A geschah kein weiterer Zusatz, zu B wurde 1 Cc. zu C 2 Cc. und zu D 3 Cc. einer sehr verdünnten Milchsäure zugesetzt; die Milch in E wurde mit 1 Cc. sehr verdünnter Lösung von kohlensaurem Natron versetzt, die in F mit 2 Cc. und die in G mit 3 Cc. dieser Lösung vermischt. Alle 7 Kölbchen wurden gleichzeitig in ein Wasserbad gebracht und die Temperatur des Wassers auf 50—52° erhalten. Die Milch war geronnen in

A	nach	2	Std.	10	M.	
B	„	1	„	45	„	(mit 1 Cc. Milchsäure)
C	„	1	„	15	„	(„ 2 „ „)
D	„	—	„	40	„	(„ 3 „ „)
E	„	2	„	35	„	(„ 1 Cc. kohlens. Natron)
F	„	3	„	20	„	(„ 2 „ „ „)
G	„	4	„	40	„	(„ 3 „ „ „)

d. h. die Milch gerann desto später je mehr Alkali in derselben anwesend war.

An dieser Stelle will ich noch auf einen Fall aufmerksam machen, in welchem das Caseïn (wie das Alkalialbuminat) in alkalischer Flüssigkeit gefällt wird, ein Fall der allgemein bekannt, aber in dieser Bedeutung noch nicht aufgefasst ist, die Abscheidung des Caseïns bei seiner quantitativen Bestimmung in der Milch. Ist eine Milch durch Selbstsäuerung oder durch Essigsäurezusatz so sauer geworden, dass sie schon in der Kälte durch Kohlensäure gefällt wird, so findet man nach so vollzogener Fällung die Flüssigkeit noch stärker alkalisch, als wenn

das Caseïn durch Lab niedergeschlagen wurde, und doch ist jene Fällung viel vollständiger als die durch Lab. Aus diesen Beobachtungen ergiebt sich also, dass das Caseïn, wie das Kalialbuminat, auch in alkalischer Flüssigkeit abgeschieden werden kann, und dass diese Fällung, wenn sie durch Lab hervorgebracht wird, gleichfalls auf einer Säurewirkung beruht.

Man hat aber noch auf eine Eigenschaft aufmerksam gemacht, durch welche sich das durch Lab gefällte Caseïn von dem durch Säuren niedergeschlagenen unterscheiden soll. Man hat angegeben, dass sich das durch Säuren gefällte Caseïn in kohlensauren Alkalien leicht löse, das durch Lab gefällte dagegen entweder nicht oder doch erst nach anhaltendem Kochen.[1]) Die Angabe ist dann richtig, wenn man sie auf das klumpige Labcoagalum und den feinflockigen Säureniederschlag bezieht. Durch das Lab wird das Caseïn in ganzer Masse gefällt und man erhält ein zusammenhängendes Gerinnsel; es ist an sich klar, dass sich ein solches weit langsamer lösen kann, als ein feinflockiger Niederschlag. Sorgt man aber dafür, dass das Caseïn durch das Lab gleichfalls in Flocken gefällt wird, so löst sich dasselbe in kohlensauren Alkalien eben so leicht wie das durch Säuren abgeschiedene. Ein solches feinflockiges Gerinnsel habe ich erhalten, als ich Milch mit so viel Labflüssigkeit versetzte, dass sie in 2—3 Minuten gerinnen konnte, und nun das Gemisch unter heftigem Schütteln auf 50—55° oberhalb der Gasflamme erwärmte. Dasselbe löste sich schon in so wenig kohlensaurem Natron, dass die Lösung noch saure Reaction zeigte.

Welcher Art die wirksame Substanz des Labs sei, lässt sich vor der Hand noch nicht mit Bestimmtheit entscheiden, doch gehört sie wahrscheinlich den sogenannten chemischen Fermenten an. Sie ist nur dem Labmagen der Wiederkäuer eigenthümlich. Die Angabe, dass auch andere

---

[1]) Handwörterbuch d. Chem. von Liebig, Poggendorff etc. 1. Aufl., 3, 229.

thierische Gewebe oder Flüssigkeiten eine Substanz enthalten, durch welche die Milch zur Gerinnung gebracht werden kann, darf nicht auf einen Gehalt dieser an Lab bezogen werden, denn diese enthalten saure Salze und freie Säure, durch welche allein, namentlich in höherer Temperatur die Milch coagulirt wird. Fremy[1]) zeigte vom Lab zuerst, dass es den Milchzucker in Milchsäure verwandelt. Eine Zeit lang hielt man diese Substanz für identisch mit dem Pepsin (so Skrzeczka), bis Brücke nachwies, dass die Milch durch reines Pepsin nicht gefällt wird. Versetzt man, wie ich gethan habe, Milch mit dem Auszug der Magenschleimhaut eines während der Verdauung getödteten Hundes, so gerinnt sie unter sonst gleichen Umständen nicht früher, als eine andere reine Probe dieser Milch. Die Eigenschaft des Labs, den Milchzucker in Milchsäure zu verwandeln, bei dem Umstand, dass man dasselbe im Magen saugender Kälber antrifft, brachte mich auf den Gedanken, dass diese Gährung vielleicht nur durch das von Pasteur aufgefundene organisirte Milchsäureferment hervorgebracht werde, das in den Magen gelangen, und sich daselbst in einer zu seiner Entwickelung gedeihlichen Umgebung festsetzen könnte. Ich habe einen jungen Hund 13 Tage lang nur mit Milch gefüttert und dann während der Verdauung getödtet; der wässerige Auszug aus der Schleimhaut seines Magens beschleunigte indess die Gerinnung der Milch nicht im Entferntesten. Auch konnte ich in der durchfiltrirten fast klar erhaltenen, kräftig wirkenden Labflüssigkeit aus Kälbermagen, selbst bei 500facher Vergrösserung nichts Organisirtes wahrnehmen. Grosse, stark lichtbrechende, punktirte Kugeln erwiesen sich nach ihrer Löslichkeit in Aether als Fett. Durch Kochen büsst das Lab seine Wirksamkeit ein, dagegen nicht, wenn man es durch Alkohol fällt und den Niederschlag einige Zeit unter absolutem Alkohol stehen lässt; es gleicht also hierin den nicht organisirten Fermenten. Geringe Mengen Aetzkali, zu Lablösung gesetzt, heben dessen Wirkung auf,

---

[1]) Fremy, J. pharm. 25, 599 und Ann. Chem. Pharm. 31, 188.

während Ammoniak und kohlensaure Alkalien, diess nicht thun. Dieses von Cl. Bernard und Schiff für andere unzweifelhaft chemische Fermente angegebene Verhalten, scheint besonders für die nicht organisirte Natur dieses Fermentes zu sprechen.

IV. Die Filtrirbarkeit des Caseïns durch Thonzellen.

In jüngster Zeit hat W. Zahn[1]) zwei weitere vermeintliche Unterschiede zwischen Alkalialbuminat und Caseïn angegeben. Der eine derselben wurde gefunden, als Milch oder Kalialbuminatlösung unter Anwendung der Wasserluftpumpe durch Thonzellen filtrirt wurden, wobei sich ergab, dass aus der Milch in das Filtrat kein Caseïn überging, während eine reine Kalialbuminatlösung „eben so rasch als Serum- und Lactalbumin filtrirte". Diese Verschiedenheit hält Zahn „für ein wesentliches Unterscheidungsmoment". Obwohl dieses Unterscheidungsmerkmal bereitwillige Aufnahme in die neuesten Lehrbücher[2]) gefunden hat, so scheint ihm von vornherein doch nicht mehr Werth beigelegt werden zu können, als einer Unterscheidung zweier Eiweisskörper z. B. nach der Form der Niederschläge. Ebenso wenig, wie man das klumpig coagulirte Caseïn für eine andere Substanz ansehen darf, als das flockig abgeschiedene, wird man eine durch Thonzellen filtrirende Eiweisslösung für chemisch verschieden halten dürfen von einer anderen, welche diess nicht thut, weil auf den Ausfall des Versuchs eine Anzahl bekannter und unbekannter Nebenumstände von Einfluss sein können; namentlich dann, wenn man von der einen Substanz eine reine Lösung anwendet, von der andern aber eine solche, welche (wie die Milch) noch andere Substanzen gelöst und suspendirt enthält. Eine Wiederholung der Zahn'schen Versuche

---

[1]) W. Zahn, Pflüger's Arch. f. Physiol. 1869, 598.

[2]) Funke, Lehrb. d. Physiologie 1871. — v. Gorup-Besanez, Anleitg. z. zoochem. Analyse. 3. Aufl., 1871, 101.

hat denn auch das erwähnte Unterscheidungsmerkmal als unhaltbar erwiesen.

Zunächst hat sich dabei ergeben, dass sich Kalialbuminatlösung nicht unter allen Umständen durch Thonzellen filtriren lässt. Die Filtrirbarkeit reiner Kalialbuminatlösung überhaupt ist abhängig von der Dickwandigkeit und Porosität der Thonzellen. Während ich bei der Filtration von verschieden concentrirten Kalialbuminatlösungen durch dichtere und dickwandige Thonzellen, auch nach 20stündigem Filtriren im Filtrate mittelst der Xanthoproteinsäurereaction kaum Spuren von Eiweiss nachweisen konnte, konnten schon mit verdünnter Essigsäure im Filtrate, das mit dünnwandigen und poröseren Thonzellen erhalten wurde, deutlich erkennbare Mengen Kalialbuminat aufgefunden werden. Eine genügende flockige Abscheidung des Eiweisskörpers im Filtrate mittelst Essigsäure konnte ich jedoch nur mit so dünnen und porösen Thonzellen erhalten, die ein Aufziehen der Kautschukkappen zur Herstellung der Verbindung mit der Wasserluftpumpe, ihrer Zerbrechlichkeit wegen, gar nicht gestatteten. Um in diesem Falle diese Verbindung herzustellen, habe ich ein Verfahren angewendet, dessen sich Dr. Paschutin zur Filtration von Verdauungsfermenten bediente. Die Zelle wurde mit einer durchbohrten starken Glastafel bedeckt, unter welcher eine Kautschukplatte lag, um die Verbindung dicht zu machen. In der Durchbohrung der Glastafel war mittelst eines Kautschukpropfens ein Glasrohr eingesetzt, an welches der Schlauch der Wasserluftpumpe gesteckt wurde. Beim Evacuiren wurde die Glastafel dann durch den Luftdruck auf die Zelle aufgepresst.

Wurde durch ebenso dünnwandige Zellen dagegen Milch filtrirt, so konnte im Filtrat durch Essigsäure kein Niederschlag erhalten werden, und es besteht demnach in der That eine Verschiedenheit zwischen der Filtrirbarkeit einer Kalialbuminatlösung und der Milch. Aber dieser Unterschied lässt sich nicht auf eine Verschiedenheit des Caseïns vom Albuminat beziehen, denn er verschwindet sofort, wenn man statt der reinen Kalialbuminatlösung eine solche

verwendet, in welcher durch Schütteln mit geschmolzener Butter bei 30—40° Fett fein vertheilt wurde. Eine solche Emulsion lässt durch die dünnwandigen Zellen den Eiweisskörper ebenso schwer hindurch wie die Milch; im Filtrat lässt sich durch Essigsäure keine Spur eines Eiweisskörpers nachweisen, und nur bei anhaltendem Filtriren treten im Filtrat Spuren von Eiweiss auf, welche sich nur durch Salpetersäure und Ammoniak nachweisen lassen.

Aus den Zahn'schen Versuchen ist also nicht mehr zu schliessen, als dass sich reine Kalialbuminatlösungen und solche, die mit Fett emulgirt sind (wie die Milch), beim Filtriren durch eine Thonzelle wohl verschieden verhalten, nicht aber, dass Kalialbuminat und Caseïn nicht identisch seien.

V. Die Fällbarkeit der Milch durch kohlensaures Natron.

Zahn[1]) hat noch ein zweites Unterscheidungsmerkmal beider Eiweisskörper angegeben, das darin bestehen soll, dass die Milch durch eine concentrirte Lösung von kohlensaurem Natron gefällt werde, während Kalialbuminatlösung dieses Verhalten nicht zeige. Auch dieser Unterschied ist nicht in einer Verschiedenheit des Kalialbuminats und des Caseïns begründet, sondern erklärt sich einfach daraus, dass dem Caseïn in der Milch noch andere Substanzen beigemengt sind. Von welchem Einfluss selbst geringe Beimengungen auf die Reaction der Eiweisskörper sind, zeigen sehr deutlich reine Kalialbuminatlösungen und solche, welche Spuren Kochsalz, Chlorcalcium oder phosphorsaures Natron enthalten in ihrem Verhalten zu Alkohol. Während nämlich die reinen Lösungen durch Alkohol nicht verändert werden, wird in den salzhaltigen das Albuminat durch Alkohol fast vollständig in Flocken abgeschieden. Wollte man blos nach dieser Reaction urtheilen, so wäre man in diesem Falle ebenso berechtigt, den

---

[1]) a. a. O.

Eiweisskörper einer reinen, und den einer minimale Salzmengen enthaltenden Kalialbuminatlösung für ganz verschiedene Körper zu halten; man könnte dies um so eher, als eine reine Kalialbuminatlösung mit einer solchen, die eine geringe Menge Kochsalz enthält, mit mehr Recht verglichen werden kann, als eine reine Kalialbuminatlösung mit einer solchen, die mit Fett emulgirt ist, Milchzucker, verschiedene Salze und noch andere mehr oder weniger gekannte Körper enthält. Da in der That die Milch ihres Salzgehaltes wegen durch Alkohol gefällt wird, so könnte die Fällbarkeit durch Alkohol ebenso gut, aber nicht mit mehr Recht, als Unterscheidungsmerkmal für Caseïn und Kalialbuminat angegeben werden.

Die Eigenschaft, die Milch zu fällen, kommt nicht blos dem kohlensauren Natron zu, sondern nach Braconnot[1]) auch Aetzalkalien, und wie ich gefunden habe, dem phosphorsauren Natron. Nun sind aber diese Salze Lösungsmittel für das Casein, und wenn man sich die Fällbarkeit der Milch durch diese erklären will, so wird man annehmen müssen, dass das Caseïn nur mechanisch niedergeschlagen wird, d. h. dass durch jene Reagentien gewisse Salze der Milch gefällt werden, und dass durch diese Niederschläge das Caseïn, welches in der Milch weniger in Lösung als in stark aufgequollenem Zustand enthalten ist, mit niedergerissen werde. Versetzt man Milchserum, das durch Ausfällen der Milch mit Säuren und Kochen oder mittelst Filtration durch Thonzellen gewonnen wurde, mit kohlensaurem, phosphorsaurem oder Aetznatron, so erhält man einen reichlichen Niederschlag von phosphorsaurem Kalk, welcher ebenso in der Milch selbst entstehen, und der in der Milch Caseïn mit einschliessen muss, wie in den Versuchen von Brücke[2]), welche dieser zur Reindarstellung des Pepsins angestellt hat, der phosphorsaure Kalk das Verdauungsferment einschloss. Für die Richtigkeit dieser Anschauung spricht

---

[1]) Braconnot, in Gmelin Handb. 7, 2259.

[2]) Brücke, Wien. Akad.-Ber. 43, II. Abth., 601.

die Angabe Braconnot's, dass sich in dem durch Aetzalkalien in der Milch erhaltenen Niederschlage das Caseïn wieder beim Auswaschen mit Wasser löst, eine Angabe, welche nach meinen Erfahrungen auch bei den durch kohlensaure und phosphorsaure Alkalien erhaltenen Niederschlägen zutrifft.

Ein ähnliches Verhalten, wie die natürliche, zeigt auch eine künstliche aus Kalialbuminat bereitete Milch. Diese wurde bereitet aus einer 4½procentigen Kalialbuminatlösung, welche bei 40° mit Butter geschüttelt wurde, die durch Lösen in Aether gereinigt worden war. Zu dieser Emulsion von milchgleichem Ansehen wurde noch so viel Chlorcalcium gesetzt, als dem Kalkgehalt der Milch (0,7 p.C. nach der Aschenanalyse von Weber) entspricht. Auf Zusatz von phosphorsaurem Natron entstand nun ein grobflockiger Niederschlag von genau demselben Ansehen, wie der durch kohlensaures Natron in der Milch erzeugte, und auch aus diesem liess sich auf dem Filter das Albumin durch Wasser auswaschen. Der in der künstlichen Milch entstandene Niederschlag von phosphorsaurem Kalk hatte also Kalialbuminat und Fett mit niedergerissen, wie der in der natürlichen Milch durch kohlensaures Natron erzeugte das Caseïn und das Fett. Hätte man die Verhältnisse der natürlichen Milch genau in der künstlichen nachbilden wollen, so hätte man letzterer ein lösliches Kalkphosphat in der Menge zusetzen müssen, wie der Kalkgehalt der Milch verlangt und mit kohlensaurem Natron fällen müssen. Dazu hätte sich nur das saure Kalkphosphat geeignet, welches aber deshalb nicht anwendbar ist, weil es das Kalialbuminat fällt. Die Phosphorsäure der Milchasche scheint nicht ihrer ganzen Menge nach als solche in der Milch enthalten zu sein, weil sich sonst nicht erklären liesse, wie neben ihr in der amphoter reagirenden Flüssigkeit so viel Kalk gelöst sein kann. Alle meine Versuche, eine amphotere Salzlösung herzustellen, welche Kalk und Phosphorsäure in demselben Verhältniss enthielt wie die Milch, und Kalialbuminat nicht fällte, sind fehlgeschlagen. Vielleicht enthält die

Milch eine organische Phosphorsäure, deren neutrales Kalksalz löslich ist (Glycerinphosphorsäure?)

Für meinen Zweck ist diess jedoch ganz gleichgültig, da es nur darauf ankam, in der künstlichen Milch einen Niederschlag von phosphorsaurem Kalk zu erzeugen.

Bei diesen Versuchen stellte sich heraus, dass man einen Niederschlag in denselben groben Flocken, wie in der natürlichen Milch, nur bei Gegenwart von Fett erhält. Eine nur mit Chlorcalcium versetzte Kalialbuminatlösung gab mit phosphorsaurem Natron nur einen feinen Niederschlag; das Fett scheint also, indem es gleichzeitig mit dem Albumin niedergerissen wird, das Volumen der Flocken zu vergrössern und ihnen ihr eigenthümliches Ansehen zu verleihen.

Dass übrigens die Bildung des Kalkphosphates Bedingung für das Zustandekommen der flockigen Fällung ist, ergiebt sich daraus, dass eine Emulsion von Kalialbuminat und Fett allein, durch phosphorsaures und kohlensaures Natron nicht gefällt wird; ebenso wenig wie Caseïn, das durch Essigsäure gefällt, ausgewaschen und in sehr verdünntem Alkali wieder gelöst wurde. Löst man dagegen den durch Essigsäure in der Milch entstandenen Niederschlag in dem Milchserum durch sehr verdünntes Alkali wieder auf, so verhält sich diese Lösung gegen die genannten Fällungsmittel ganz wie die ursprüngliche Milch.

Bemerkenswerth ist übrigens noch, dass zum Fällen der natürlichen als auch der künstlichen Milch bedeutend mehr Reagens nöthig ist, als dem Kalkgehalt der Lösung entspricht, wenn man eine grobflockige Ausscheidung erhalten will; diese ist um so grobflockiger, je mehr Reagens auf einmal zugesetzt wird. Dieser Umstand weist gleichfalls darauf hin, dass die Fällung des Caseïns durch diese Reagentien nur eine mechanische und keine chemische ist.

VI. Das Verhalten des Caseïns und des Albuminats gegen Alkalilauge.

Der ungleich gewichtigste Einwand, welcher gegen die Identität des Kalialbuminats mit Caseïn erhoben wurde, ist der Hoppe's[1]), dass die Albuminate „vom Caseïn darin verschieden sind, dass dieses bei der Behandlung mit Kalilauge Schwefelkalium bildet, während die bereits gebildeten Albuminate diess nicht thun." — In der neuesten Auflage seines Handbuches der physiol. und pathol. chem. Analyse[2]) führt diess Hoppe in der Synopsis der Albuminstoffe ebenfalls an:

1) „Das Caseïn giebt beim Stehen oder schneller beim Erwärmen mit Aetzkalilauge Schwefelkalium; 2) Alkalialbuminate (Proteïne) geben mit Kalilauge kein Schwefelkalium." — Ebenso sagt Kühne[3]), welcher die Identität jener beiden Eiweisskörper bestimmt ausspricht, ohne jedoch den Einwand Hoppe's zu berücksichtigen, von dem Albumin, welches durch Neutralisiren einer Lieberkühn'schen Kalialbuminatlösung abgeschieden wird: „der Schwefel kann aus diesem Albumin nicht durch siedende Kalilauge abgespalten werden, ist also nicht durch Kochen mit Kali und Bleisalzen an der Schwefelbleireaction zu erkennen, sondern nur durch Verbrennen mit Salpeter, wobei schwefelsaures Kali entsteht". —

Meine Versuche, welche die eingehendere Prüfung dieser Angaben bezweckten, ergaben jedoch, dass das Caseïn und das Kalialbuminat bei der Behandlung mit Kalilauge die vollkommenste Uebereinstimmung zeigen. Beide bilden, mit concentrirter Kalilauge behandelt, sowohl in der Kälte, als in der Wärme, Schwefelkalium, während sehr verdünnte, eben nur zum Lösen jener gefällten Eiweisskörper hinreichende Mengen Kalilauge, eine Schwefelkaliumbildung nicht veranlassen. Die Bildung von Schwe-

---

[1]) Hoppe, Chem. Centr. 1865, 787 (Orig.-Art.).
[2]) Hoppe-Seyler, Handb., 3. Aufl., 1870, 196, 197.
[3]) Kühne, Lehrb. d. phys. Chemie 1868, 176.

felkalium wurde bei meinen Versuchen nachgewiesen, durch die Schwefelwasserstoffentwicklung, welche beim Versetzen des mit Kalilauge behandelten Eiweisskörpers mit Essigsäure eintrat. Um auch geringe Mengen so entstandenen Schwefelwasserstoffs nicht zu übersehen, wurden die Versuche in folgender Weise angestellt.

Die Behandlung des betreffenden Eiweisskörpers mit Kalilauge wurde in einem $^1/_2$ Liter-Kolben vorgenommen, welcher mit einem dreifach durchbohrten Kork verschlossen war. Durch die eine Bohrung ging ein bis an den Boden des Kolbens reichendes Glasrohr, welches am oberen Ende durch ein Stückchen Kautschukschlauch mit einem Trichter in Verbindung stand. Durch einen Quetschhahn konnte diese Verbindung aufgehoben und so das Glasrohr abgeschlossen werden. Durch die zweite Bohrung ging ein ebenfalls bis an den Boden reichendes Rohr, welches knieförmig gebogen war und dessen ausserhalb des Kolbens befindlicher Schenkel mit einer Bleioxydkali enthaltenden Waschflasche in Verbindung stand. Ein in die dritte Bohrung passendes knieförmiges Glasrohr, dessen einer Schenkel nur wenig in den Hals des Kolbens hineinragte, verband diesen Kolben mit einem kleinen 2 Cm. weiten Glascylinder, welcher mit einem doppelt durchbohrten Kork versehen war. Durch die eine Bohrung ging bis an den Boden der eine Schenkel eines knieförmigen Rohres, während der andere durch ein kurzes Stückchen Gummirohr mit dem Knierohr des Kolbens verbunden war. Ein zweites, ebensolches Rohr ragte durch die zweite Bohrung etwas in den Glascylinder hinein und diente zur Verbindung des ganzen Apparates mit der Wasserluftpumpe, welche als Aspirator diente. Am Boden des Glascylinders befand sich knapp unterhalb der Mündung des einen Glasrohrs eine Lage passend ausgeschnittener Filtrirpapierstückchen, welche mit Bleizuckerlösung und Ammoniak befeuchtet waren.

Wurde nun in den Kolben, in welchem sich durch die Einwirkung der Kalilauge auf den Eiweisskörper Schwefelalkalium gebildet hatte, durch den Trichter concentrirte Essigsäure in hinreichender Menge (bis zur stark-

sauren Reaction) gegossen, mittelst des Quetschhahns das Trichterrohr verschlossen und der Hahn der Wasserluftpumpe geöffnet, so drang ein Luftstrom durch den Apparat, der durch die Bleioxydkalilösung von möglicherweise anwesendem Schwefelwasserstoff gereinigt, den in den Kolben nun entstandenen Schwefelwasserstoff mit fortriss und die in den Cylinder befindlichen Papierstückchen bestreichend, auf diesen jene schillernd braune Färbung, herrührend von entstandenem Schwefelblei, verursachte. Auf diese Weise können überhaupt kleine, auf andere Weise nicht mehr nachweisbare Mengen Schwefelkalium nachgewiesen werden, wenn sie sich, ähnlich wie hier in undurchsichtigen Flüssigkeiten anwesend, durch geringe Niederschläge oder Farbenveränderungen nicht erkennen lassen. Am zuverlässigsten ist es, zur Entwickelung des Schwefelwasserstoffs nur concentrirte Essigsäure zu verwenden; so gab z. B. Schwefelsäure, welche zur Zersetzung des Schwefelkaliums, das von Caseïn herrührte, angewendet wurde, oft keine Schwefelwasserstoffreaction, weil wahrscheinlich aus den Chloriden der Milchsalze Chlorwasserstoff entwickelt wurde, welches die Bildung von sich schwerer schwärzendem Chlorblei veranlasste, während Essigsäure in solchen Fällen immer eine Bräunung des Bleizuckerpapiers hervorrief. Aus dem gleichen Grunde ist die Chlorwasserstoffsäure nicht anwendbar.

Bleioxydkali wurde zum Waschen des Luftstromes, statt des ebenfalls genügenden Kalis angewendet, um ein Urtheil über den Gehalt der Luft an Schwefelwasserstoff zu gewinnen, und so den Versuch abzubrechen, wenn sich dieser als erheblich erwiesen hätte.

Zu den Versuchen wurden immer nicht zu geringe Mengen des Eiweisskörpers verwendet, um deutliche Reactionen zu bekommen; etwa so viel, dass der Kolben zum 4.—5. Theil von dem dickbreiigen Eiweissniederschlage erfüllt war. Caseïn aus der Milch mit Essigsäure gefällt und eben nur in sehr verdünntem Alkali gelöst, gab, auch wenn gekocht wurde, nach der beschriebenen Methode keine Schwefelwasserstoffreaction. Ebenso der durch

Neutralisiren einer Kalialbuminatlösung erhaltene Albuminniederschlag, wenn er eben nur in verdünntem Alkali gelöst und so behandelt wurde. Mit concentrirter Kalilauge in der Kälte behandelt gaben beide Körper, sowohl gefälltes Caseïn als Lieberkühn'sches Albumin, nach dieser Methode Schwefelwasserstoffreaction. Die Intensität dieser Reaction war, wenn die Menge der verwendeten Eiweisskörper, der Kalilauge und die Dauer der Einwirkung annähernd gleiche waren, bei beiden Körpern nicht merklich verschieden. Zusatz von mehr Kalilauge, längere Dauer der Einwirkung, Erhöhung der Temperatur während der Einwirkung, hatte intensivere Schwefelwasserstoffreaction bei beiden zur Folge. Bevor das Kalialbuminat auf die Schwefelkaliumbildung untersucht wurde, wurde eine gleich grosse Menge des durch Ausfällen mit Essigsäure erhaltenen Niederschlages, ohne mit Kalilauge behandelt zu werden, in den Apparat gebracht und nach Zusatz conc. Essigsäure, wie beschrieben, auf Schwefelwasserstoff geprüft; es geschah diess, um sich zu vergewissern, dass jene Schwefelwasserstoffreaction nur eintritt, wenn der Eiweisskörper mit Kalilauge behandelt war. Im ersteren Falle zeigte sich nie eine Spur Schwefelwasserstoff. Ueberdiess wurden die Albuminniederschläge aus Kalialbuminat vorher noch gut gewaschen. Die verwendete Kalilauge war ganz frei von Schwefelkalium.

Der durch Essigsäurezusatz aus den Lösungen der Eiweisskörper, welche mit concentrirter Kalilauge behandelt waren und Schwefelkalium gebildet hatten, abgeschiedene Eiweisskörper wurde abfiltrirt, andauernd mit Wasser gut gewaschen, ein Theil erst so in den Apparat gebracht, mit etwas Essigsäure versetzt und geprüft, ob er noch Schwefelwasserstoffreaction verursache. Da diess nicht der Fall war, wurde der andere Theil wieder mit concentrirter Kalilauge behandelt und geprüft, ob dieser Körper, der schon einmal Schwefelkalium gebildet hatte, noch einmal Schwefelkalium bilden würde. In der That wurde auch nach Essigsäurezusatz, Bräunung des Bleipapiers erhalten. Auch hier verhielten sich die Eiweisskörper, welche durch

Behandeln von gefälltem Caseïn oder Lieberkühn'schem Albumin mit concentrirter Kalilauge in der Kälte, Fällen durch Essigsäure und Auswaschen mit Wasser erhalten wurden, gleich; sie gaben, noch einmal mit Kalilauge behandelt, Schwefelkalium; ja diese Schwefelkaliumbildung war auch bei jenen Eiweisskörpern in nicht merklich geänderter Intensität bemerklich, welche durch mehrmaliges abwechselndes Behandeln mit concentrirter Kalilauge, Ausfällen mit Essigsäure und Auswaschen mit Wasser erhalten wurden. Sowohl Caseïn, als Lieberkühn'sches Albumin, welche auf solche Weise viermal der Behandlung mit concentrirter Kalilauge unterzogen wurden, zeigten in annähernd gleichen Mengen verwendet, keine merklich verschiedene Intensität der Schwefelwasserstoffreaction, wenn sie zum fünften Male mit concentrirter Kalilauge in der Kälte behandelt und in jenem Apparat wieder durch Essigsäure ausgefällt wurden. Auch hier wurden die noch nicht zum fünften Male mit Kali behandelten Eiweissniederschläge vorher auf freien Schwefelwasserstoff geprüft und davon frei befunden.

Aus dem Mitgetheilten geht sonach hervor, dass sowohl Caseïn als Lieberkühn'sches Kalialbuminat mit Bezug auf das Verhalten, durch Behandlung mit Kalilauge Schwefelkalium zu bilden, gar keine Abweichung zeigen, und dass demnach die Angaben Hoppe's und Kühne's zu berichtigen sind.

Es scheint überdiess, als ob die Einwirkung des Kalis auf die Eiweisskörper nicht so aufzufassen sei, dass sich Schwefelkalium und ein schwefelärmeres Albuminat bilde, sondern dass ein Theil des Eiweisses durch das Kali vollständig in entferntere Producte zerlegt wird, deren eines Schwefelkalium ist, während der durch Säuren wieder gefällte Eiweisskörper als von gleichem Schwefelgehalt, wie der ursprüngliche zu betrachten wäre.

VII. Die Circumpolarisation des Caseïns und Kalialbuminats.

Viel weniger Gewicht als auf jenes Verhalten der beiden Eiweisskörper bezüglich der Schwefelabspaltung ist auf die Verschiedenheit zu legen, welche sie nach Hoppe's[1]) Angaben in der Drehung des polarisirten Lichtstrahles zeigen sollen, deshalb, weil eine hinlänglich genaue Bestimmung der specifischen Drehung der Eiweisskörper vor der Hand noch nicht ausgeführt werden konnte. Vergleicht man die bis jetzt vorliegenden Angaben, so gewinnt man leicht die Ueberzeugung, dass sich aus dem gefundenen Unterschied in der specifischen Drehung eine Verschiedenheit des Caseïns und Albuminats nicht ableiten lässt.

Von Höchstetter[2]) wurden in Hoppe's Laboratorium drei Bestimmungen der specifischen Drehung des Caseïns in einer Lösung von schwefelsaurer Magnesia gemacht, die nach der Methode von Denis dargestellt worden war, nämlich durch Eintragen krystallisirter schwefelsaurer Magnesia in die Milch, Waschen mit concentrirter Lösung dieses Salzes, Lösen in Wasser und Abfiltriren der Butter. Die drei Bestimmungen ergaben für gelbes Licht „als die specifische Drehung — 79°, — 80°, — 82°, also im Mittel etwa — 80°."

Könnte man auch zugeben, dass die von Höchstetter untersuchte Lösung in der That eine Lösung von reinem Caseïn in schwefelsaurer Magnesia gewesen ist, so brauchen die Zahlen immerhin nicht die wirkliche specifische Drehung des Caseïns anzugeben, insofern als ein Einfluss des Salzes auf das Drehungsvermögen des Caseïns, wenn auch nicht erwiesen, doch denkbar ist. Wenigstens ist eine solche Einwirkung vom Kochsalz bekannt. Hoppe[3]) selbst hat gefunden, dass eine neutrale Serumeiweisslösung durch Sättigen mit Chlornatrium eine Stei-

[1]) Hoppe, Chem. Centr. 1865, 785 (Orig.-M.).
[2]) Höchstetter, Chem. Centr. 1865, 787.
[3]) Hoppe-Seyler, Hand. 1870, 199.



gerung der specifischen Drehung von — 56° auf — 64° für gelbes Licht erleidet. Vom Drehungsvermögen der Albuminate bestehen keine so genauen Angaben. Hoppe-Seyler[1]) hat nur ermittelt, dass eine schwach alkalische Lösung des Caseïns eine Linksdrehung von — 76°, eine stark alkalische Lösung des Caseïns eine solche von — 91° zeigt, und dass die Drehung des flüssigen Eieralbumins durch Kalilauge bis auf — 47°, die des geronnenen Eieralbumins auf — 58,5°, die des Serumalbumins auf — 86° gesteigert werden konnte. Dazu kommt noch, dass, gleichfalls nach Hoppe-Seyler, bei längerer Einwirkung des Alkalis, besonders bei höherer Temperatur die Circumpolarisation wieder abnimmt.

Hieraus ist ersichtlich, dass sich das Drehungsvermögen des Albuminats überhaupt noch nicht hat ermitteln lassen. Wollte man die vorliegenden Zahlen benützen, um aus ihnen einen Schluss auf die Identität oder Verschiedenheit der beiden in Rede stehenden Eiweisskörper abzuleiten, so könnte man ebenso gut, wie man hieraus ihre Verschiedenheit gefolgert hat, Beweise für ihre Identität aufzustellen versuchen. Beträgt die Drehung des Caseïns wirklich — 79° bis — 82°, so käme sie der einer Kalialbuminatlösung von — 76° oder — 86° oder — 91° nahe.

Die Bestimmung der specifischen Drehung eines Eiweisskörpers ist grossen Schwierigkeiten unterworfen, und zwar weit grösseren, als die einer anderen Substanz, weil in der quantitativen Bestimmung des in einer Lösung enthaltenen Eiweisskörpers wesentliche Fehlerquellen enthalten sind, abgesehen davon, dass die Methoden zur Trennung der Eiweisskörper, die stets in Gemengen auftreten äusserst unsichere sind. Man erinnere sich, dass die Eiweiskörper kaum vollständig aus ihren Lösungen gefällt werden, dass sie sich kaum vollständig von ihren Mineralbestandtheilen trennen lassen; man erinnere sich der Schwierigkeit einer vollkommenen Trocknung derselben, des Wägens mit dem Filter u. s. w. und man wird zugeben

[1]) Hoppe-Seyler, Chem. Centr. 1865, 787 und Handb., 207.

müssen, dass auf die Angabe des Drehungsvermögens eines Eiweisskörpers kein zu grosses Gewicht gelegt werden darf. Bedenkt man ferner, dass das Drehungsvermögen einer Lösung abhängig ist davon, ob die Lösung frisch bereitet oder ob sie schon einige Zeit gestanden, von der Temperatur derselben u. s. w., Umstände, welche bei der Bestimmung der specifischen Drehung der Eiweisskörper noch gar nicht genügend in Betracht gezogen worden sind, so gewinnen die Angaben über die specifische Drehung der Eiweisskörper auch nicht an Werth.

In Anbetracht aller dieser Verhältnisse wird man daher wohl der Ansicht sein müssen, dass sich aus der Verschiedenheit im Drehungsvermögen des Caseïns und des Albuminats eine Verschiedenheit der beiden Eiweisskörper nicht ableiten lässt.

In den vorstehend beschriebenen Versuchen habe ich die Einwände erörtert, welche man gegen die Identität des Caseïns mit dem Kalialbuminat geltend gemacht hat, und von ihnen gezeigt, dass sie unhaltbar sind. Es wurde dargethan, dass das Caseïn sowohl als das Kalialbuminat aus alkalischer Lösung durch Lab gefällt werden könne, dass die Filtration beider Eiweisskörper durch Thonzellen von denselben Umständen beeinflusst werde, dass zwar die Milch, nicht aber das Caseïn, ebenso wenig wie das Albuminat durch kohlensaures Natron gefällt werde. Auch wurde gezeigt, dass beide Eiweisskörper von Alkalihydraten unter sonst gleichen Verhältnissen, unter Bildung von Schwefelalkali zersetzt werden, und dass sich auf die Circumpolarisationsverschiedenheiten beider, so weit die Beobachtungen jetzt reichen, ein Unterschied der beiden Eiweisskörper nicht gründen lässt. Es stände somit der Annahme, dass die bekannten Eigenschaften dieser beiden Eiweisssubstanzen dieselben seien, nichts entgegen und man wäre somit berechtigt, sie selbst für identisch zu erklären. In vielen anderen Fällen würde man auch kein Bedenken tragen, zwei einander so durchaus ähnliche Körper

für identisch zu halten; aber ein altes Vorurtheil wird ungern aufgegeben, und so kommt es, dass immer neue Einwände gemacht werden, deren Autoren Anderen die eingehende Prüfung und Beseitigung zuweisen. So hat sich in letzter Zeit wieder N. Lubavin[1]) gegen die Identität des Caseïns und Albuminats ausgesprochen, weil dem Caseïn der Milch hartnäckig eine phosphorhaltige Substanz anhaftet, die er von diesem durch Lösungsmittel nicht trennen konnte, und geht sogar so weit, das Caseïn deshalb für eine chemische Verbindung eines Eiweisskörpers mit der phosphorhaltigen Substanz zu erklären. Es muss dahin gestellt bleiben, wie weit eine solche Behauptung berechtigt ist. Jedenfalls wird man aber annehmen dürfen, dass wenigstens der Eiweisskörper, welcher nach Lubavin mit der phosphorhaltigen Substanz verbunden ist, keinen Unterschied vom Kalialbuminat darbietet. Endgültig wird sich die Frage von der Identität beider Eiweisskörper erst dann mit aller Bestimmtheit beantworten lassen, wenn man die chemische Constitution der Eiweisskörper überhaupt erforscht haben wird. —

Vorliegende Untersuchungen wurden im hiesigen pathol.-chem. Universitäts-Laboratorium unter Leitung des Herrn Professor Huppert ausgeführt, welchem ich hier für seine Rathschläge und die vielseitige Anregung meinen Dank ausspreche.

Leipzig, Juni 1872.

[1]) N. Lubavin, in Hoppe-Seyler's med. chem. Untersuchungen. 4. Heft, 1871, 480.

Chemische Untersuchung der Mineralquellen zu Bad Ems;

von

R. Fresenius.

Die letzte Untersuchung des Kränchens, Fürstenbrunnens, Kesselbrunnens und der neuen Badequelle zu Bad Ems ist von mir im Frühjahr 1851, also 20 Jahre vor der jetzigen neuen Untersuchung ausgeführt worden. Die Resultate sind niedergelegt in meiner Schrift: „Chemische Untersuchung der wichtigsten Mineralwasser des Herzogthums Nassau, II. die Mineralquellen zu Ems.“ Ich führte in derselben an, dass die Wassermengen, welche die frei abfliessenden Quellen (Kränchen, Fürstenbrunnen und Kesselbrunnen) liefern, in genauer Beziehung zu dem Wasserstande der Lahn stehen und mit diesem steigen und fallen.

Bald nach Vornahme meiner damaligen Untersuchung wurde die Schleusse und das Wehr unterhalb Ems erbaut und letzteres später — nachdem es durch Eisgang zerstört worden war — nochmals erhöht. Dass durch die hierdurch bedingte Erhöhung des Lahnspiegels ein Einfluss auf die Quellen ausgeübt werden müsse, liess sich aus dem früher Erkannten mit Gewissheit erschliessen. Aber es äusserte sich dieser Einfluss nicht nur dadurch, dass sich die Wasserergiebigkeit, sondern auch dadurch, dass sich die Temperatur und der Gehalt der Thermen etwas änderte, beziehungsweise steigerte.

Es waren hierdurch neue Analysen der Quellen dringend geboten, denn aus den Analysen soll sich ja der Gehalt der Quellen wie er ist, nicht aber wie er früher war, ergeben. Dies die Ursache, welche die Königliche Regierung zu Wiesbaden, Abtheilung für direkte Steuern, Domänen und Forsten, veranlasste, mich mit einer neuen Untersuchung der genannten Quellen zu betrauen.

Dass diese — was die quantitative Bestimmung der Bestandtheile betrifft — in umfassenderer Weise durchgeführt wurde, als die früheren Analysen, liegt daran, dass sich die Anforderungen an Mineralwasseranalysen gesteigert haben, und dass die chemische Analyse seit zwanzig Jahren erhebliche Fortschritte gemacht hat.

Die Resultate meiner neuen Untersuchung gebe ich bei jeder Quelle unter folgenden Rubriken:

A. Physikalische Verhältnisse.

B. Chemische Verhältnisse.

Zum Schlusse des Ganzen gebe ich endlich eine Vergleichung der Resultate der neuen Untersuchung mit den Ergebnissen meiner früheren Untersuchung und eine Zusammenstellung der physikalischen Verhältnisse und der chemischen Bestandtheile der vier oben genannten Emser Thermen.

I. Das Kränchen.

A. Physikalische Verhältnisse.

Diese Quelle kommt im unteren Kurhause und zwar an dem westlichen Ende der in demselben befindlichen Halle zu Tage und fliesst in dünnem Strahle aus einer silbernen Röhre aus.

Ich untersuchte die Quelle am 25. Juni 1871. Das Wasser derselben war vollständig klar und von angenehm weichem, mildem und erfrischendem Geschmacke. Einen Geruch zeigte das Wasser nicht; auch nach dem Schütteln in halbgefüllter Flasche, wobei sich Kohlensäure in reichlicher Menge entbindet, konnte ich einen Schwefelwasserstoff-Geruch nicht wahrnehmen. Zwischen den Händen fühlt sich das Wasser wie eine ganz schwache Sodalösung an.

Die Temperatur bestimmte ich mit Hülfe eines Becherglases, in welches, während das Thermometer eingesenkt war, lange Zeit hindurch das vom Kränchen gelieferte

Wasser einfloss. Ich fand sie gleich 35,86° C., entsprechend 28,69° R. und zwar bei 17,5° C. Temperatur der Luft. Ich bemerke zu diesen Zahlen, dass die zweite Decimale davon kommt, dass die am Beobachtungsthermometer direct abgelesene Zahl mit Hülfe eines Normalthermometers corrigirt wurde. Diese Temperatur darf aber nicht als eine unabänderliche betrachtet werden, denn zu verschiedenen Zeiten — entsprechend der grösseren oder kleineren Geschwindigkeit, mit welcher das Kränchenwasser ausfliesst und somit der bedeutenderen oder geringeren Abkühlung, welche es auf seinem Wege erleidet — zeigte und zeigt es verschiedene Temperaturen, welche freilich in engen Grenzen schwanken.

Zum Beweise lasse ich eine Reihe von Temperaturbeobachtungen, chronologisch geordnet, folgen:

1838 fand Kastner	26,4° R.
1839 fand Jung	29,0° R.
später (vor 1851) fand Dr. v. Jbell in Ems	24,0° R.
Meine Untersuchung vom 15. April 1851 ergab	23,6° R.
1856 fand Dr. Vogler in Ems (nach erster Erhöhung des Lahnspiegels)	25,5° R.
1866 am 25. März fand derselbe, nachdem inzwischen das Wehr um weitere 2 Fuss erhöht war, bei 8° R. Lufttemperatur und 4,5 Fuss Pegelstand der Lahn	27,6° R.
1866 am 30. April fand er bei 8° R. Lufttemperatur und 3 Fuss Pegelhöhe	28,2° R.
1868 am 3. Februar, bei 4° R. Luftwärme und 5 Fuss Pegelhöhe fand er	28,4° R.
1868 am 1. Nov. fand ich bei 9° R. Lufttemperatur	29,98° R.

1868 am 9. Dec. bei 8° R. Lufttemperatur und 5,3 Fuss Pegelhöhe, fand Dr. Vogler	29,9° R.
1871 am 25. Juni fand ich, wie erwähnt	28,69° R.
1871 am 7. October fand ich bei 14° R. Lufttemperatur	28,48° R.

Aus diesen Vergleichungen kann man die Schlüsse ziehen, dass die Temperatur des Kränchenwassers seit Erhöhung des Lahnspiegels um einige Grade zugenommen hat und dass man sie gegenwärtig als zwischen 28 und 30° R. oder 35 und 37,5° C. schwankend bezeichnen muss.

Das specifische Gewicht bestimmte ich nach der von mir für gasreiche Wasser empfohlenen Methode[1]). Es ergab sich, bei 16,9° C. bestimmt, im Mittel von 3 Versuchen gleich 1,00308, während ich dasselbe 1851 — in transportirtem Wasser mittelst des Pyknometers bei 12° C. bestimmt — zu 1,00293 gefunden hatte.

Dass die Wassermenge, welche das Kränchen liefert, in verschiedenen Zeiten eine wechselnde, bei höherem Wasserstande der Lahn eine bedeutendere, bei niederem Wasserstande eine geringere ist, steht durch vielfache Beobachtungen fest, vergl. meine Schrift von 1851, Seite 72. Aus demselben Grunde folgt, dass die Wassermenge, welche das Kränchen jetzt im Durchschnitte liefert, eine grössere ist, als die, welche es vor Errichtung des Wehrs im Durchschnitte lieferte.

Am 25. Juni 1871 füllte sich im Mittel von 4 Versuchen ein 2 Liter fassendes Gefäss in 64 Secunden. Der Wasserstand der Lahn betrug an diesem Tage 4,3 Fuss am Pegel. Auf eine Minute berechnet, beträgt diese Wassermenge 1,875 Liter, auf eine Stunde 112,5 Liter, auf 24 Stunden 2700 Liter. Die Messungen, welche mir 1851 aus den Akten des Herzoglich Nassauischen Staatsministeriums, Abth. der Finanzen, vorlagen, ergaben als Maximum bei hohem Stande der Lahn (vor Errichtung des Wehrs)

---

[1]) Meine Zeitschrift für analytische Chemie 1, 178.

für 24 Stunden 63 Kubikfuss und 360 Kubikzoll, welche sich zu annähernd 1500 Liter berechnen.

B. Chemische Verhältnisse.

In Betreff des Verhaltens des Wassers beim Stehen in verschlossener Flasche, wie an der Luft und beim Kochen habe ich dem früher (a. a. O. Seite 46, 69 und 71) Mitgetheilten nichts Neues hinzuzufügen, d. h. ich kann nur bestätigen, dass das anfangs klare Wasser, beim Stehen in ganz gefüllter Flasche, nach 12 bis 24 Stunden schwach opalisirend wird, und zwar offenbar zumeist durch den oxydirenden Einfluss der Luft, welcher das kohlensaure Eisenoxydul zersetzt und zur Ausscheidung von Eisenoxydverbindungen (phosphorsaurem Eisenoxyd, kieselsaurem Eisenoxyd, Eisenoxydhydrat etc.) Veranlassung gibt. Später — bei längerem Stehen — klärt sich das Wasser wieder unter Absatz eines geringen gelblich-weissen Niederschlages. Beim längeren Stehen des Wassers an der Luft scheidet sich in dem Maasse als die freie und halbgebundene Kohlensäure verdunstet, ein der Hauptsache nach aus kohlensauren alkalischen Erden bestehender, fast rein weisser krystallinischer Niederschlag ab; beim Erhitzen des Wassers tritt diese Ausscheidung rasch ein. Dass sich alle diese Erscheinungen im Grossen wiederholen, sofern das Wasser in Abflusscanälen oder Reservoiren ähnlichen Einflüssen ausgesetzt ist, bedarf keiner Erörterung.

Bei dem Kränchen lässt sich aber eine Ockerabscheidung oder Sinterbildung kaum beobachten, weil fast kein Wasser der Quelle unbenützt abläuft.

Zu den wesentlichen Reagentien zeigt das der Quelle frisch entnommene Wasser des Kränchens folgendes Verhalten:

Säuert man das Wasser mit Salzsäure an, so entbindet sich Kohlensäure in reichlicher Menge.

Versetzt man das mit Salzsäure angesäuerte Wasser mit Chlorbaryum, so scheidet sich allmählich ein geringer weisser Niederschlag ab.

Säuert man das Wasser mit Salpetersäure an und fügt

eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd zu, so entsteht ein starker, weisser, im Wesentlichen aus Chlorsilber bestehender Niederschlag.

Bei Zusatz von Ammon bleibt das Wasser anfangs klar, allmählich aber bildet sich ein weisser, im Wesentlichen aus kohlensaurem Kalk bestehender Niederschlag.

Oxalsaures Ammon bewirkt einen mässigen weissen Niederschlag von oxalsaurem Kalk.

Gerbsäure veranlasst eine allmählich zunehmende Rothfärbung.

Bei Zusatz von Galussäure färbt sich das Wasser allmählich schwach blau-violett.

Blaues Lackmuspapier färbt sich im Wasser weinroth; an der Luft liegend färben sich die gerötheten Streifen wieder blau.

Curcumapapier bleibt im Wasser unverändert, an der Luft liegend färben sich die eingetaucht gewesenen Streifen braun.

Kupferchlorid unter Zusatz von Salzsäure bewirkt eine Bräunung des Wassers nicht.

Jodkalium und Stärkekleister verhalten sich zu dem mit reiner Schwefelsäure angesäuerten Wasser nicht anders als zu reinem destillirtem Wasser.

Die genauere qualitative Analyse des Wassers wurde nach der von mir empfohlenen Methode[1]) mit grossen Wassermengen ausgeführt. Sie liess folgende Bestandtheile erkennen:

Basen:	Säuren und Halogene:
Natron	Kohlensäure
Kali	Schwefelsäure
(Cäsion)	Phosphorsäure
(Rubidion)	Kieselsäure
Lithion	(Borsäure)
Ammon	Chlor
Baryt	Jod
Strontian	Brom
Kalk	(Fluor).
Magnesia	

[1]) Meine Anleitung zur qualitativen Analyse 13. Aufl. §. 211—§. 214.

Basen:
Thonerde
Eisenoxydul
Manganoxydul.
Indifferente Bestandtheile:
(Stickgas).

Die eingeklammerten Bestandtheile wurden ihrer sehr geringen Menge wegen nicht quantitativ bestimmt.

Die quantitative Analyse wurde in allen wesentlichen Theilen doppelt ausgeführt. Das zur Analyse erforderliche Wasser wurde von mir am 25. Juni 1871 der Quelle entnommen und in mit Glastopfen versehenen Flaschen in mein Laboratorium nach Wiesbaden transportirt. Die Bestimmung der Kohlensäure wurde an der Quelle vorbereitet. Das Verfahren bei der gesammten Analyse war bei dieser Analyse wie bei der des Fürstenbrunnens und der neuen Badequelle, das in meiner Anleit. zur quant. An. 5. Aufl. §. 206 ff. angegebene.

In Betreff der Originalzahlen der Berechnung und Controle der Analyse verweise ich auf die in C. W. Kreidel's Verlag in Wiesbaden 1872 unter dem Titel dieser Abhandlung erschienene Brochüre und theile hier nur die Zusammenstellung der Resultate mit.

Bestandtheile des Kränchens zu Ems:

a) Die kohlensauren Salze als einfache Corbonate, und sämmtliche Salze ohne Krystallwasser berechnet.

α) In wägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:

	In 1000 Gewichtstheilen.
Kohlensaures Natron	1,398814
„ Lithion	0,002538
„ Ammon	0,001613
Schwefelsaures Natron	0,033545
Chlornatrium	0,983129
Bromnatrium	0,000340
Jodnatrium	0,000022
Phosphorsaures Natron	0,001459
Schwefelsaures Kali	0,036773
Kohlensaurer Kalk	0,150121
„ Strontian	0,001805
	2,610159

	In 1000 Gewichtstheilen.
Transport	2,610159
Kohlensaurer Baryt	0,000839
Kohlensaure Magnesia	0,135834
Kohlensaures Eisenoxydul	0,001442
„ Manganoxydul	0,000125
Phosphorsaure Thonerde	0,000116
Kieselsäure	0,049742
Summe	2,798257
Kohlensäure, halbgebundene	0,720974
„ völlig freie	1,039967
Summe aller Bestandtheile	4,559198

β) In unwägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:

Borsäure (an Natron gebunden), Spur.

Caesion und Rubidion (an Schwefelsäure gebunden), sehr geringe Spur.

Fluor (an Calcium gebunden), Spur.

Stickgas, Spur.

b) Die kohlensauren Salze als wasserfreie Bicarbonate und sämmliche Salze ohne Krystallwasser berechnet.

α) In wägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:

	In 1000 Gewichtstheilen.
Doppelt kohlensaures Natron	1,979016
„ „ Lithion	0,004047
„ „ Ammon	0,002352
Schwefelsaures Natron	0,033545
Chlornatrium	0,983129
Bromnatrium	0,000340
Jodnatrium	0,000022
Phosphorsaures Natron	0,001459
Schwefelsaures Kali	0,036773
Doppelt kohlensaurer Kalk	0,216174
„ „ Strontian	0,002343
„ „ Baryt	0,001026
„ kohlensaure Magnesia	0,206985
„ kohlensaures Eisenoxydul	0,001989
„ „ Maganoxydul	0,000173
Phosphorsaure Thonerde	0,000116
Kieselerde	0,049742
Summe	3,519231
Kohlensäure, völlig freie	1,039967
Summe aller Bestandtheile	4,559198

β) In unwägbarer Menge vorhandene Bestandtheile: Vergleiche die Zusammenstellung a.

Auf Volumina berechnet, beträgt bei Quellentemperatur (35,86° C.) und Normalbarometerstand:

a) Die wirklich freie Kohlensäure:

In 1000 Cc. Wasser 597,48 Cc.

b) Die freie und halbgebundene Kohlensäure:

In 1000 Cc. 1011,68 Cc.

II. Der Fürstenbrunnen.

A. Physikalische Verhältnisse.

Der Fürstenbrunnen kommt in derselben Halle, in welcher das Kränchen ausfliesst, in einem kleinen, viereckigen, cementirten Schachte zu Tage. Derselbe liegt nur wenige Schritte rechts von dem Kränchen und ist 41 Centimeter tief. Der quadratische Querdurchschnitt hat 28 Centimeter Länge jeder Seite. Das Wasser fliesst aus dem kleinen Schachte frei ab. Ich untersuchte dasselbe am 24. und 25. Juni 1871. Das Wasser ist vollkommen klar, schmeckt weich, säuerlich, erfrischend, sehr angenehm und fühlt sich weich an. Es zeigt im Glase keinen Geruch, beim Schütteln in halbgefüllter Flasche entbindet sich Kohlensäure in reichlicher Menge, und prüft man jetzt den Geruch, so erinnert er entfernt an Schwefelwasserstoff.

Aus Oeffnungen im Boden des Bassins steigen grössere Gasblasen in mässiger Menge auf. Ich bemerke gleich hier, dass dieses Gas von Kalilauge bis auf einen ganz kleinen Rest absorbirt wird, also fast reine Kohlensäure ist.

Die Temperatur des Wassers des Fürstenbrunnens lässt sich bei der jetzigen Fassung der Quelle einfach und genau in der Art bestimmen, dass man das Thermometer längere Zeit hindurch in das Wasser einsenkt und den Quecksilberstand an dem schliesslich im Wasser schief gehaltenen und noch ganz eingetauchten Instrumente direct abliest.

Ich fand so am 25. Juni 1871 bei 17,5° C. Lufttemperatur 39,42° C., entsprechend 31,54° R.

In Betreff dieser Zahl gilt das bereits bei dem Krän-

chen Erwähnte und führe ich zur näheren Darlegung auch hier eine Reihe weiterer Temperaturbestimmungen an.

1840 fand Jung	28,5° R.
1851 am 14. April und bei 14,4° R. Lufttemperatur fand ich	28,2° R.
1868 am 2. Nov. und bei 9° R. Lufttemperatur fand ich	32,16° R.
1871 am 25. Juni, wie erwähnt	31,54° R.
1871 am 7. Oct. bei 14° R. Lufttemperatur	32,21° R.

Man erkennt daraus, dass seit Erhöhung des Lahnspiegels durch Anlegung des Wehrs auch bei dem Fürstenbrunnen eine erhebliche Temperaturerhöhung eingetreten ist, und dass die Temperatur des Fürstenbrunnenwassers jetzt zwischen 31,5 und 32,3° R. oder 39,4 und 40,4° C. schwankt.

Das specifische Gewicht ergab sich, nach der beim Kränchen angegebenen Weise bei 16,9° C. bestimmt, im Mittel dreier Bestimmungen gleich 1,00323.

1851 hatte ich durch Bestimmung mittelst des Pyknometers das specifische Gewicht transportirten Wassers bei 12° C. gleich 1,00312 gefunden.

In Betreff der Wassermenge, welche der Fürstenbrunnen liefert, bemerke ich, dass am 24. Juni, bei 4 Fuss 3 Zoll Pegelstand der Lahn, sich ein 2 Liter haltendes Gefäss in 51 Secunden füllte.

Somit liefert die Quelle in einer Minute 2,353 Liter, in einer Stunde 141,2 und in 24 Stunden 3389 Liter.

B. Chemische Verhältnisse.

Das chemische Verhalten des Fürstenbrunnen ist dem des Kränchens überaus ähnlich, so dass ich hier auf das beim Kränchen Gesagte einfach verweisen kann.

Der Umstand, dass der Fürstenbrunnen in einem kleinen Schachte zu Tage tritt, ermöglicht es, die Einwirkung der Luft auf das Wasser direct zu constatiren; denn rührt man das Wasser im Schachte um, so trübt es sich durch das Aufwirbeln der auf dem Boden und Wänden abgelagerten Ockertheilchen.

Die Reactionen, welche das der Quelle frisch entnommene Wasser zeigt, und die Bestandtheile, welche durch die quantitative Analyse nachgewiesen wurden, sind dieselben, welche beim Kränchen aufgeführt worden sind.

Die quantitative Analyse wurde wie beim Kränchen in allen wesentlichen Theilen doppelt ausgeführt. Die Methode der Untersuchung war die daselbst erwähnte. Das Wasser entnahm ich der Quelle am 25. Juni 1871. Jede Flasche wurde nach dem Füllen und kurzem Stehen untersucht, ob sich nicht am Boden kleine Flöckchen zeigten und nur solches Wasser verwendet, welches sich bei dieser Prüfung als von Ockerflöckchen vollkommen frei erwies. — In Betreff der Originalzahlen etc. verweise ich auf die beim Kränchen erwähnte Brochüre und theile hier nur die Resultate der Analyse mit.

Bestandtheile des Fürstenbrunnens zu Ems:

a) Die kohlensauren Salze als einfache Carbonate und sämmtliche Salze ohne Krystallwasser berechnet:

α) In wägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:

	In 1000 Gewichtstheilen.
Kohlensaures Natron	1,439520
„ Lithion	0,002784
„ Ammon	0,001708
Schwefelsaures Natron	0,017060
Chlornatrium	1,011034
Bromnatrium	0,000350
Jodnatrium	0,000022
Phosphorsaures Natron	0,001467
Schwefelsaures Kali	0,048512
Kohlensaurer Kalk	0,150708
„ Strontian	0,001907
„ Baryt	0,000842
Kohlensaure Magnesia	0,134902
Kohlensaures Eisenoxydul	0,001388
„ Manganoxydul	0,000131
Phosphorsaure Thonerde	0,000117
Kieselsäure	0,049953
Summe	2,862405
Kohlensäure, halbgebundene	0,737835
„ völlig freie	1,029536
Summe aller Bestandtheile	4,629776

β) In unwägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:

Borsäure (an Natron gebunden), Spur.
Caesion und Rubidion (an Schwefelsäure gebunden), sehr geringe Spur.
Fluor (an Calcium gebunden), Spur.
Stickgas, Spur.

b) Die kohlensauren Salze als wasserfreie Bicarbonate und sämmtliche Salze ohne Krystallwasser berechnet:

α) In wägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:

	In 1000 Gewichtstheilen.
Doppelt kohlensaures Natron	2,036607
„ „ Lithion	0,004439
„ „ Ammon	0,002510
Schwefelsaures Natron	0,017060
Chlornatrium	1,011034
Bromnatrium	0,000350
Jodnatrium	0,000022
Phosphorsaures Natron	0,001467
Schwefelsaures Kali	0,048512
Doppelt kohlensaurer Kalk	0,217019
„ „ Strontian	0,002477
„ „ Baryt	0,001030
„ kohlensaure Magnesia	0,205565
„ kohlensaures Eisenoxydul	0,001897
„ „ Manganoxydul	0,000181
Phosphorsaure Thonerde	0,000117
Kieselsäure	0,049953
Summe	3,600240
Kohlensäure, völlig freie	1,029536
Summe aller Bestandtheile	4,629776

β) In unwägbarer Menge vorhandene Bestandtheile: Vergleiche die Zusammenstellung a.

Auf Volumina berechnet beträgt bei Quellentemperatur (39,42° C.) und Normalbarometerstand:

1) Die wirklich freie Kohlensäure:
In 1000 Cc. Wasser 599,35 Cc.

2) Die freie und halbgebundene Kohlensäure:
In 1000 Cc. Wasser 1026,2 Cc.

III. Der Kesselbrunnen.

A. Physikalische Verhältnisse.

Der Kesselbrunnen kommt in einem ovalen Steinbassin in der grossen Halle des Kurhauses zu Tage. Die längere, von Osten nach Westen gerichtete Achse des Ovals ist 97, die kürzere von Süden nach Norden gerichtete 71 Centimeter lang, die Entfernung der Wasseroberfläche vom Boden des Bassins beträgt 41 Centimeter, die des Wasserstandes vom oberen Rand des Bassins 10 Centimeter.

Das Wasser im Bassin ist in steter Bewegung durch die fortwährend direct aus den deutlich sichtbaren Spalten am Boden des Bassins aufsteigenden Gasblasen. Die Menge des frei ausströmenden Gases ist mässig; am reichlichsten steigen die Gasblasen aus den Spalten auf, welche nicht weit von dem südöstlichen und von dem nordwestlichen Rande des Bassin-Bodens sich finden.

Auf der Oberfläche des vollkommen klar scheinenden Wassers erkennt man ein überaus dünnes Häutchen, welches der Einwirkung der atmosphärischen Luft auf das Wasser seine Entstehung verdankt und stets da weggeschoben wird, wo die Gasblasen durchbrechen.

Schöpft man das Wasser frisch aus der Quelle, so erscheint es im Glase vollkommen klar und farblos, die Wände des Glases beschlagen sich bald mit Kohlensäurebläschen.

Der Geschmack des Wassers ist weich, schwach säuerlich, angenehm, erfrischend, sein Geruch an der Quelle gering, eigenthümlich, entfernt an Schwefelwasserstoff erinnernd.

Schüttelt man das Wasser in halbgefüllter Flasche, so entbindet sich Kohlensäure in reichlicher Menge, prüft man dann den Geruch des Flascheninhaltes, so lässt sich der Geruch nach Schwefelwasserstoff, obgleich derselbe sehr schwach ist, doch deutlich erkennen.

Zwischen den Händen fühlt sich das Wasser weich an, wie eine sehr schwache Sodalösung.

Die Temperatur des Wassers lässt sich bestimmen, indem man das Thermometer längere Zeit in die Quelle einsenkt und schliesslich den Quecksilberstand des eingetauchten Instrumentes bei schiefer Lage desselben abliest.

Man erkennt mit Hülfe eines empfindlichen Thermometers, dass die Temperatur des Wassers in dem Quellenbassin nicht an allen Stellen genau dieselbe ist, am höchsten fand ich dieselbe in dem nach Osten und Südosten gerichten Theile des Bassins. Sie betrug daselbst am 7. October 1871 bei 15° C. Lufttemperatur 46,64° C. oder 37,31° R., während das Wasser in dem nach Westen gelegenen Theil zu derselben Zeit eine um 0,2°—0,4° C. niedrigere Temperatur zeigte.

Wie beim Kränchen und Fürstenbrunnen mögen auch hier frühere Temperaturbestimmungen des Kesselbrunnenwassers Erwähnung finden.

1838 (?) fand Kastner[1])	38 ° R.
1839 fand Jung[2])	37,5 ° R.
1851 am 14. April fand ich bei 14,4° R. Lufttemperatur	37,0 ° R.
1868 am 2. November fand ich bei 8° R. Lufttemperatur	38,4 ° R.
1871 am 7. October wie erwähnt	37,31° R.

Demnach schwankt bei dem Kesselbrunnen die Temperatur seit etwa 30 Jahren und in verschiedenen Jahreszeiten nur zwischen 37 und 38,4° R. oder 46,2 und 48° C.

Das specifische Gewicht des Kesselbrunnenwassers ergab sich, nach der bei dem Kränchen angeführten Methode bei 17° C. bestimmt, gleich 1,003028. — 1851 hatte ich bei 12° C. mittelst des Pyknometers in transportirtem Wasser gefunden 1,00310.

Die Menge des Wassers, welches der Kesselbrunnen liefert, betrug am 6. October 1871 bei 4,5 Fuss Pegelstand der Lahn 10 Liter in 30 Secunden. Somit lieferte die Quelle an dem genannten Tage in einer Minute 20

[1]) Pharm. Centralblatt 1841 S. 392.

[2]) Daselbst 1840 S. 471.

Liter, in einer Stunde 1200 Liter und in 24 Stunden 28800 Liter. Dass auch diese Wassermenge keine constante ist, ergibt sich aus dem beim Kränchen Mitgetheilten, wie aus den vor 1851 angestellten zahlreichen Messungen, die ich in meiner früheren, 1851 erschienen Abhandlung veröffentlicht habe.

B. Chemische Verhältnisse.

Das Wasser des Kesselbrunnens zeigt im Allgemeinen denselben chemischen Charakter, wie das des Kränchens, sein Verhalten zu Reagentien ist dasselbe, die qualitative Analyse lässt in dem Kesselbrunnenwasser die nämlichen Bestandtheile erkennen, welche bei dem Kränchen aufgeführt worden sind.

Die Art, wie das Kesselbrunnenwasser abgeleitet wird, gibt Gelegenheit, in den Kanälen, Röhren und Reservoirs die Absätze zu beobachten, welche sich bei Einwirkung der atmosphärischen Luft und und beim Entweichen der freien Kohlensäure bilden. Da ich diese Absätze 1851 eingehend studirt und ihre Analyse in meiner damals erschienenen Abhandlung veröffentlicht habe, so genügt es hier, auf das dort Gesagte zu verweisen. — Auch das dem Kesselbrunnen frei entströmende Gas habe ich damals sorgfältig untersucht und constatirt, dass dasselbe aus fast chemisch reiner Kohlensäure besteht.

Die am 6. October 1871 angestellten Untersuchungen bestätigten meine früher gemachten Angaben, und eine neu ausgeführte Untersuchung des kleinen, durch Kalilauge nicht absorbirten Gasrestes, den ich früher zu 2,74 Cc. für 1000 Cc. Gas bestimmt hatte, zeigte, dass derselbe aus Stickgas und einer Spur von leichtem Kohlenwasserstoffgas bestand.

Die quantitative Analyse des Kesselbrunnenwassers wurde nach der bei dem Kränchen besprochenen Methode ausgeführt. Das dazu verwendete Wasser, dessen Klarheit durch genaue Besichtigung jeder einzelnen Flasche festgestellt wurde, entnahm ich am 6. October 1871 der Quelle. — In Betreff der Originalzahlen etc. verweise ich

auf die beim Kränchen erwähnte Brochüre und lasse hier nur die Zusammenstellung der Rusultate folgen.

Bestandtheile des Kesselbrunnens zu Ems.

a) Die kohlensauren Salze als einfache Carbonate und sämmtliche Salze ohne Krystallwasser berechnet:

α) In wägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:

	In 1000 Gewichtstheilen.	
Kohlensaures Natron	1,406353	p.M.
„ Lithion	0,003600	„
„ Ammon	0,004873	„
Schwefelsaures Natron	0,015554	„
Chlornatrium	1,031306	„
Bromnatrium	0,000454	„
Jodnatrium	0,0000035	„
Phosphorsaures Natron	0,000540	„
Schwefelsaures Kali	0,043694	„
Kohlensaurer Kalk	0,152504	„
„ Strontian	0,001398	„
„ Baryt	0,001014	„
Kohlensaure Magnesia	0,119753	„
Kohlensaures Eisenoxydul	0,002362	„
„ Manganoxydul	0,000251	„
Phosphorsaure Thonerde	0,000200	„
Kieselsäure	0,048540	„
Summe	2,8323995	p.M.
Kohlensäure, halbgebundene	0,719147	„
„ völlig freie	0,930171	„
Summe aller Bestandtheile	4,4817175	p.M.

β) In unwägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:

Borsäure (an Natron gebunden), Spur.
Caesion und Rubidion (an Schwefelsäure gebunden), sehr geringe Spuren.
Fluor (an Calcium gebunden), Spur.
Stickgas, Spur.
Schwefelwasserstoff, äusserst geringe Spur.

b) Die kohlensauren Salze als wasserfreie Bicarbonate und sämmtliche Salze ohne Krystallwasser berechnet:

α) In wägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:

	In 1000 Gewichtstheilen.	
Doppelt kohlensaures Natron	1,989682	p.M.
„ „ Lithion	0,005739	„
„ „ Ammon	0,007104	„
Schwefelsaures Natron	0,015554	„
Chlornatrium	1,031306	„
Bromnatrium	0,000454	„
Jodnatrium	0,0000035	„
Phosphorsaures Natron	0,000540	„
Schwefelsaures Kali	0,043694	„
Doppelt kohlensaurer Kalk	0,219605	„
„ „ Strontian	0,001815	„
„ „ Baryt	0,001241	„
„ kohlensaure Magnesia	0,182481	„
„ kohlensaures Eisenoxydul	0,003258	„
„ „ Manganoxydul	0,000330	„
Phosphorsaure Thonerde	0,000200	„
Kieselsäure	0,048540	„
Summe	3,551546	„
Kohlensäure, völlig freie	0,930171	„
Summe aller Bestandtheile	4,4817175	p.M.

β) In unwägbarer Menge vorhandene Bestandtheile: Vergleiche die Zusammenstellung a.

Auf Volumina berechnet beträgt bei Quellentemperatur (46,64° C.) und Normalbarometerstand:

a) Die wirklich freie Kohlensäure:
In 1000 Cc. Wasser 553,14 Cc.

b) Die freie und ungebundene Kohlensäure:
In 1000 Cc. Wasser 980,8 Cc.

IV. Die neue Badequelle.

A. Physikalische Verhältnisse.

Die neue Badequelle, welche ich in meiner Abhandlung vom Jahre 1851 als „neue Quelle“ aufgeführt hatte, liegt auf der linken Seite der Lahn in den Gartenanlagen, nur eine kleine Strecke vom Flusse entfernt. Sie ist unten in einen aus eichenen Bohlen bestehenden, auf dem Fels aufsitzenden Cylinder gefasst, an welchen sich ein weiter, runder, gemauerter und vertrasster Schacht von 5 Meter

Tiefe anschliesst. Der Wasserstand in dem Schachte betrug am 7. October 1871 2,2 Meter, die Entfernung des Wasserspiegels vom oberen Rande des Schachtes 4,65 Meter.

Das Wasser dieser mächtigen Quelle hat keinen sichtbaren freiwilligen Abfluss und muss demnach ausgepumpt werden. Zu dem Zwecke sind in dem unfern der Quelle gelegenen Maschinenhause grosse Dampfpumpen aufgestellt. Sie treiben das Wasser der Quelle in das höher und in unmittelbarer Nähe der Eisenbahn gelegene grosse Reservoir. Die Wassermenge, welche die Quelle liefert, kann mit den jetzt zur Disposition stehenden Pumpen nicht ermittelt werden, und ich bemerke in dieser Hinsicht nur, dass nach den Mittheilungen, welche mir in Ems gemacht wurden, die Quelle nicht erschöpft wird, wenn auch lange Zeit hindurch 1600 Liter Wasser in der Minute ausgepumpt werden.

Die Kohlensäureentwickelung im Quellenschachte ist, wenn nicht gepumpt wird, gering, dagegen wenn ausgepumpt und somit ein reichlicher Zufluss neuen Wassers veranlasst wird, stark und beständig.

Das Wasser wurde am 7. October 1871 mittelst der Dampfpumpen der Quelle entnommen und floss an dem im Maschinenhause befindlichen Windkessel ab. Nachdem das Pumpen mehrere Stunden hindurch fortgesetzt worden war, schritt ich zur Untersuchung des Wassers und zu seiner Aufsammlung zum Behufe der Analyse.

Das Wasser erscheint klar, beim Schütteln in halbgefüllter Flasche entbindet sich reichlich Kohlensäure. Prüft man dann den Flascheninhalt in Betreff seines Geruches, so findet man, dass derselbe sehr schwach an Schwefelwasserstoff erinnert. Im Geschmack und Anfühlen dürfte das Wasser dieser Quelle vom Wasser des Kesselbrunnens schwer zu unterscheiden sein.

Die Temperatur des, nach Angabe, der Quelle entnommenen Wassers fand ich am 7. October bei 14° C. Lufttemperatur gleich 50,04° C. oder 40,03° R. — Meine am 14. April 1851 bei 15° C. Lufttemperatur vorgenommene

Bestimmung hatte nach mehrstündigem Auspumpen 47,5° C. = 38° R. ergeben; doch muss ich hierzu bemerken, dass mir damals nur eine von der Hand getriebene Pumpe zu Gebote stand und dass ich schon in meiner 1851 erschienenen Abhandlung es aussprach, es werde sich die Temperatur der Quelle aller Wahrscheinlichkeit nach noch etwas höher erweisen, wenn das Wasser mittelst Dampfpumpen (d. h. in weit reichlicherem Maasse als es durch die von Menschenhänden bewegten kleineren Pumpen zu ermöglichen war) der Quelle entnommen würde.

Das specifische Gewicht, in der beim Kränchen beschriebenen Weise bei 17° C. bestimmt, ergab sich zu 1,00300.

1851 hatte ich das specifische Gewicht transportirten Wassers bei 12° C. mittelst des Pyknometers gleich 1,00314 gefunden.

B. Chemische Verhältnisse.

Der chemische Charakter des Wassers der Badequelle ist derselbe, welchen die anderen Emser Thermen zeigen; es kommt somit das Verhalten desselben an der Luft und zu Reagentien mit dem der bereits besprochenen Quellen überein und bedarf keiner besonderen Besprechung.

Die qualitative Analyse lässt dieselben Bestandtheile erkennen, welche beim Kränchen aufgeführt worden sind, nur kann denselben noch eine überaus geringe Spur Schwefelwasserstoff zugefügt werden.

Zur quantitativen Analyse wurde Wasser verwendet, dessen Klarheit durch genaue Besichtigung jeder einzelnen Flasche festgestellt war. Die Methode der Untersuchung war die beim Kränchen beschriebene. Zum Behufe der Kohlensäurebestimmung wurde das Wasser dem Schachte mittelst des von mir für solche Fälle eigens construirten Apparates[1]) entnommen und aus diesem sofort in die gewogenen, mit Kalkhydrat und Chlorcalcium be-

[1]) Meine Zeitschrift f. analyt. Chemie. I. 175.

schickten Kölbchen[1]) fliessen lassen. In Betreff der Originalzahlen etc. verweise ich auf die beim Kränchen erwähnte Brochüre und lasse hier nur die Resultate folgen.

Bestandtheile der neuen Badequelle zu Ems.

a) Die kohlensauren Salze als einfache Carbonate und sämmtliche Salze ohne Krystallwasser berechnet:

α) In wägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:

	In 1000 Gewichtstheilen.
Kohlensaures Natron	1,450938
„ Lithion	0,003472
„ Ammon	0,005635
Schwefelsaures Natron	0,041500
Chlornatrium	0,927150
Bromnatrium	0,000480
Jodnatrium	0,000004
Phosphorsaures Natron	0,000368
Schwefelsaures Kali	0,044151
Kohlensaurer Kalk	0,153080
„ Strontian	0,001168
„ Baryt	0,000801
Kohlensaure Magnesia	0,138042
Kohlensaures Eisenoxydul	0,002889
„ Manganoxydul	0,000242
Phosphorsaure Thonerde	0,000209
Kieselsäure	0,047472
Summe	2,817601
Kohlensäure, halbgebundene	0,747845
Kohlensäure, völlig freie	0,746261
Summe aller Bestandtheile	4,311707

β In unwägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:

Borsäure (an Natron gebunden), Spur.
Caesion und Rubidion (an Schwefelsäure gebunden), sehr geringe Spuren.
Fluor (an Calcium gebunden), Spur.
Stickgas, Spur.
Schwefelwasserstoff, äusserst geringe Spur.

[1]) Meine Zeitschr. anal. Chem. 2, 56.

b) **Die kohlensauren Salze als wasserfreie Bicarbonate und sämmtliche Salze ohne Krystallwasser berechnet:**

α) In wägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:

	In 1000 Gewichtstheilen.
Doppelt kohlensaures Natron	2,052761
„ „ Lithion	0,005536
„ „ Ammon	0,008215
Schwefelsanres Natron	0,041500
Chlornatrium	0,927149
Bromnatrium	0,000480
Jodnatrium	0,000004
Phosphorsaures Natron	0,000368
Schwefelsaures Kali	0,044151
Doppelt kohlensaurer Kalk	0,220435
„ „ Strontian	0,001516
„ „ Baryt	0,000981
„ kohlensaure Magnesia	0,210350
„ kohlensaures Eisenoxydul	0,003985
„ „ Manganoxydul	0,000334
Phosphorsaure Thonerde	0,000209
Kieselsäure	0,047472
Summe	3,565446
Kohlensäure, völlig freie	0,746261
Summe aller Bestandtheile	4,311707

β) In unwägbarer Menge vorhandene Bestandtheile: Vergleiche die Zusammenstellung a.

Auf Volumina berechnet beträgt bei Quellentemperatur (50,04° C.) und Normalbarometerstand:

1) Die wirklich freie Kohlensäure in 1000 Cc. Wasser 448,5 Cc.

2) Die freie und halbgebundene Kohlensäure in 1000 Cc. Wasser 897,97 Cc.

Nachdem ich in dem Vorhergehenden die Resultate meiner neuen Untersuchung mitgetheilt habe, gebe ich im Folgenden zunächst eine Vergleichung dieser Resultate mit denen meiner früheren Analysen, sodann aber eine Zusammenstellung der physikalischen Verhältnisse und

chemischen Bestandtheile der vier von mir neu untersuchten Emser Thermen.

Vergleichung der Resultate der neuen Analysen mit denen meiner früheren Analysen.

Will man der wichtigen Frage, ob und wieweit sich die chemische Beschaffenheit einer Mineralquelle im Laufe der Zeit ändert, näher treten, so muss man bei der Vergleichung der Analysen Alles ausschliessen, was zu falschen Schlüssen Veranlassung geben kann, also die Vergleichung nur auf solche Bestandtheile ausdehnen, welche — weil sie in grösserer Menge vorhanden — auch in früherer Zeit schon mit Zuverlässigkeit bestimmt wurden.

Vergleicht man diese alsdann isolirt, so schliesst man alle Willkürlichkeit in Betreff der Art und Weise aus, wie Basen und Säuren zu Salzen vereinigt gedacht werden können, und erreicht den Zweck auf die einfachste und sicherste Weise.

Von diesen Gesichtspunkten bin ich bei den Vergleichungen ausgegangen, welche ich in meiner 1851 erschienenen Abhandlung in Betreff meiner damaligen Analysen mit älteren Analysen angestellt habe. Bei der jetzt folgenden Darlegung, welche eine Vergleichung meiner Analysen aus dem Jahre 1851 mit denen aus dem Jahre 1871 gestattet, genügt es den ersten Gesichtspunkt zu berücksichtigen, weil die Principien, nach denen Basen und Säuren zu Verbindungen vereinigt erscheinen, bei meinen älteren und neueren Analysen dieselben sind.

Die nachstehende Tabelle A. gibt diese Vergleichung.

A. 1000 Gewichtstheile Wasser enthalten nach meinen Analysen folgende Hauptbestandtheile in wasserfreiem Zustande:

	Kränchen.		Fürstenbrunnen.		Kesselbrunnen.		Neue Badequelle.	
	April 1851.	Juni 1871.	April 1851.	Juni 1871.	April 1851.	Juni 1871.	April 1871.	Juni 1871.
Kohlensaures Natron	1,36507	1,39881	1,43551	1,43952	1,39818	1,40635	1,47850	1,45094
Kohlensauren Kalk (mit kohlens. Strontian und Baryt) . . .	0,15594	0,15276	0,16060	0,15071	0,16393	0,15250	0,16194	0,15308
Kohlensaure Magnesia . . .	0,12926	0,13583	0,13189	0,13490	0,12333	0,11975	0,13918	0,13804
Kohlensaures Eisenoxydul . .	0,00157	0,00144	0,00192	0,00138	0,00263	0,00236	0,00225	0,00289
Chlornatrium	0,92241	0,98313	0,98320	1,01103	1,01179	1,03131	0,94664	0,92715
Schwefelsaures Kali	0,04279	0,03677	0,03925	0,04851	0,05122	0,04369	0,05684	0,04415
Kieselsäure	0,04945	0,04974	0,04919	0,04995	0,04750	0,04854	0,04927	0,04747
Summe der festen Bestandtheile	2,68565	2,79826	2,82299	2,86240	2,80148	2,83240	2,85150	2,81760
Halbgebundene Kohlensäure. .	0,70314	0,72097	0,73589	0,73783	0,71769	0,71915	0,75833	0,74784
Völlig freie Kohlensäure . . .	1,08398	1,03997	0,90202	1,02954	0,88394	0,93017	0,79283	0,74626

Aus diesen Vergleichungen lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

1) Der Gesammtcharakter der untersuchten Emser Thermen hat sich seit 20 Jahren in keiner Weise geändert.

2) Das Kränchen, der Fürstenbrunnen und der Kesselbrunnen haben an festen Bestandtheilen etwas zugenommen, die neue Badepuelle dagegen um ein Geringes abgenommen.

3) Das kohlensaure Natron und das Chlornatrium haben im Kränchen, Fürstenbrunnen und Kesselbrunnen etwas zugenommen, bei der neuen Badequelle um ein Geringes abgenommen.

4) Der kohlensaure Kalk hat in allen vier Quellen sehr erkennbar abgenommen.

5) Die kohlensaure Magnesia hat beim Kränchen und Fürstenbrunnen sehr erkennbar zugenommen, bei der Badequelle ist sie fast gleichgeblieben, bei dem Kesselbrunnen hat sie etwas abgenommen.

6) Das kohlensaure Eisenoxydul hat bei dem Kränchen Fürstenbrunnen und Kesselbrunnen etwas abgenommen, bei der neuen Badequelle etwas zugenommen.

7) Das schwefelsaure Kali hat im Kränchen, Kesselbrunnen und der neuen Badequelle etwas abgenommen, im Fürstenbrunnen dagegen etwas zugenommen.

8) Die Kieselsäure ist im Kränchen gleichgeblieben, im Fürstenbrunnen dagegen hat sie etwas zugenommen, in der neuen Badequelle etwas abgenommen.

9) Die halbgebundene Kohlensäure ist im Fürstenbrunnen und Kesselbrunnen sich gleich geblieben, im Kränchen hat sie etwas zugenommen, in der neuen Badequelle um ein Geringes abgenommen.

10) Die völlig freie Kohlensäure hat beim Kränchen und der neuen Badequelle etwas abgenommen, beim Fürstenbrunnen und Kesselbrunnen zugenommen.

11) Nach diesem Allem erscheint die in verschiedenen Blättern verbreitete Nachricht, die Kränchenquelle sei versiegt und durch eine andere Quelle substituirt worden, als eine durchaus unbegründete und nichtige.

12) Schliesslich halte ich es für geboten, noch besonders auf den Fürstenbrunnen aufmerksam zu machen. Diese Quelle steht in allen Beziehungen dem Kränchen überaus nahe, sie übertrifft dasselbe und ebenso den Kesselbrunnen im Gehalte an doppelt-kohlensaurem Natron, steht im Kochsalzgehalte und im Gehalte an freier Kohlensäure zwischen beiden Quellen und verdient sonach unzweifelhaft eine weit grössere Beachtung, als der Quelle — wohl nur in Folge ihrer weniger in die Augen fallenden Fassung — bisher geschenkt worden ist.

Im Grossen und Ganzen gibt die geringe Abweichung in den vor 20 Jahren und jetzt erhaltenen Zahlen Zeugniss von der Grossartigkeit der Zersetzungs- und Auslaugungsprocesse in der Tiefe, denen die Emser Thermen ihre Entstehung verdanken und gestattet den Schluss, dass die Emser Thermen noch auf unbegrenzte Zeiträume in gleicher Kraft fliessen und die leidende Menschheit erquicken werden.

Zum Schlusse folgt nun in Tabelle B. eine Zusammenstellung der Resultate, welche bei den neuen Analysen des Kränchens, des Fürstenbrunnens, des Kesselbrunnens und der neuen Badequelle erhalten worden sind, wobei ich bemerke, dass in die Tabelle nur die in wägbarer Menge vorhandenen Bestandtheile aufgenommen worden sind.

B. Zusammenstellung der Bestandtheile des Kränchens, des Fürstenbrunnens, des Kesselbrunnens und der neuen Badequelle, die kohlensauren Salze als wasserfreie Bicarbonate und sämmtliche Salze ohne Krystallwasser berechnet.

	Kränchen untersucht 1871.	Fürsten-brunnen. untersucht 1871.	Kesselbrunnen untersucht 1871.	Neue Badequelle untersucht 1871.
Quellentemperatur.	35,86° C. = 28,69° R.	39,42° C. = 31,54° R.	46,64° C. = 37,31° R.	50,04° C. = 40,03° R.
Specifisches Gewicht.	1,00308 bei 16,9° C.	1,00323 bei 16,9° C.	1,003028 bei 17,0° C.	1,00300 bei 17,0° C.
Doppelt kohlensaures Natron	1,979016	2,036607	1,989682	2,052761
„ „ Lithion	0,004047	0,004439	0,005739	0,005536
„ „ Ammon	0,002352	0,002510	0,007104	0,008215
Schwefelsaures Natron	0,033545	0,017060	0,015554	0,041500
Chlornatrium	0,983129	1,011034	1,031306	0,927149
Bromnatrium	0,000340	0,000350	0,000454	0,000480
Jodnatrium	0,000022	0,000022	0,0000035	0,000004
Phosphorsaures Natron	0,001459	0,001467	0,000540	0,000368
Schwefelsaures Kali	0,036773	0,048512	0,043694	0,044151
Doppelt kohlensaurer Kalk	0,216174	0,217019	0,219605	0,220435
„ „ Strontian	0,002343	0,002477	0,001815	0,001516
„ „ Baryt	0,001026	0,001030	0,001241	0,000981
„ kohlensaure Magnesia	0,206985	0,205565	0,182481	0,210350
„ kohlensaures Eisenoxydul	0,001989	0,001897	0,003258	0,003985
„ „ Manganoxydul	0,000173	0,000181	0,000330	0,000334
Phosphorsaure Thonerde	0,000116	0,000117	0,000200	0,000209
Kieselsäure	0,049742	0,049953	0,048540	0,047472
Summe	3,519231	3,600240	3,551546	3,565446
Kohlensäure, völlig freie	1,039967	1,029536	0,930171	0,746261
Summe aller Bestandtheile	4,559198	4,629776	4,4817175	4,311707

Ueber die in einigen Braunkohlen eingeschlossenen Gase.

(Vorläufige Notiz.)

Mitgetheilt von **H. Kolbe**.

Es liegen nur spärlich Untersuchungen über Gase vor, welche zu den Braunkohlen in ähnlicher Beziehung stehen, wie die Grubengase zu den Steinkohlen. Die zuweilen in Braunkohlengruben auftretenden bösen Wetter werden schon lange als Anhäufungen von Kohlensäure bezeichnet und gefürchtet, während Grubengas niemals in denselben nachgewiesen wurde. Der Zersetzungsprocess der Braunkohlen scheint demnach ganz anders zu verlaufen, als der der Steinkohlen. Aus Varrentrapp's Versuchen[1]) erhellt die grosse Oxydationsfähigkeit der Braunkohlen.

Herr Zitowitsch hat in meinem Laboratorium einige Braunkohlen auf die in ihnen eingeschlossenen Gase geprüft; diese wurden nach der von v. Meyer bei Steinkohlen angewandten Methode[2]) gesammelt. Zur Untersuchung dienten böhmische Patentbraunkohlen und eine erdige Braunkohle geringerer Qualität. Die Gasentwickelung aus beiden Kohlensorten war unbedeutend (eine Bestimmung der Gasmenge wurde nicht ausgeführt). Die Gase ergaben sich als Gemenge von Kohlensäure, Sauerstoff, Stickstoff und Kohlenoxyd.

Zitowitsch fand folgende procentische Zusammensetzung:

Gas aus	CO_2	CO	N	O
I. Böhmischen Kohlen	89,66	1,80	8,03	0,51
II. Böhmischen Kohlen	82,40	3,00	14,15	0,45
III. erdiger Braunkohle	83,99	1,04	14,91	0,65

[1]) Chem. Centr. 1865. S. 953.
[2]) Dies. Journ. [2] 5, 146.

Bei der geringen Menge Kohlenoxyd war an eine scharfe Bestimmung desselben durch die Analyse kaum zu denken; nur die in Analyse I. erhaltenen Werthe stimmen genügend mit den berechneten überein. Die Zahlen der Analysen II. und III. werden durch Annahme von Kohlenoxyd am ungezwungensten erklärt.

Dr. v. Meyer hat auf meine Veranlassung einen Controlversuch mit denselben böhmischen Kohlen angestellt. Nach Absorption der Kohlensäure wurde das Gas mit Sauerstoff (und Knallgas) verpufft und die erfolgte Contraktion und die gebildete Kohlensäure bestimmt. Die gefundenen Werthe stimmten genau auf Kohlenoxyd (3,60 p.C. bei Annahme eines sauerstofffreien Gases). Da Sauerstoff in dem Gase gar nicht bestimmt wurde, war eine etwaige Bildung von Kohlenoxyd (bei Anwendung von pyrogallussaurem Kali) vermieden.

Guadalcazarit, ein neues Mineral;

von

Theodor Petersen.

Vor einiger Zeit brachte ich von einem Besuch bei Herrn Professor Sandberger in Würzburg ein eigenthümliches Quecksilbererz mit, welches sich zu Guadalcazar in Mexico, wo bekanntlich viel Zinnober vorkommt, mit Quarz und Baryt gefunden hat. Für dieses Fossil, welches sich bei näherer Untersuchung als neu herausgestellt hat, erlaube ich mir die Bezeichnung Guadalcazarit anzuwenden.

Das Mineral ist derb, kryptokrystallinisch, eisenschwarz mit etwas bläulichem Stich, auch in dünnen Blättchen undurchsichtig, von fettartigem Metallglanz, uneben muscheligem Bruch und schwarzem Strich, ziemlich spröde

und so weich, dass es leicht zu einem grauschwarzen Pulver verrieben werden kann.

Auf der Kohle vor dem Löthrohr giebt es nach anfänglich ziemlich starkem Decrepitiren Quecksilberrauch und Selengeruch; bei fortgesetztem Blasen bleibt gelblichweisses Zinkoxyd, bei nicht zu scharfem Erhitzen hie und da mit Regenbogenfarben umlaufen und deutliche Kadmiumreaction zeigend. Beim Erhitzen im offenen Glasröhrchen wird ein graues bis schwarzes Sublimat von Quecksilber, Schwefel- und Selenquecksilber erhalten, auch schweflige Säure wahrgenommen; schliesslich bleibt gelbliches Zinkoxyd. Königswasser bewirkt unter Abscheidung von wenig Schwefel leichte Auflösung.

Das spec. Gewicht beträgt im Mittel zweier übereinstimmender Versuche 7,15 bei 15°, die Härte 2. Hie und da findet sich an den Stücken ein Anflug von Zinnober.

Die Zusammensetzung des neuen Minerals ist $6\,HgS + ZnS$, wobei etwas Schwefel durch Selen und ein kleiner Theil Zink durch Kadmium vertreten ist

1. Angew. 1,1100 Grm.
   $BaSO_4$ 1,1790 Grm.; $BaSeO_4$ 0,0492 Grm.
   HgS 1,0272 Grm.; ZnO 0,0565 Grm.

Man verschmolz mit Salpeter und Soda, säuerte eben mit Salpetersäure an, fällte mit Barytlösung und trennte Bariumsulfat und Bariumselenat nach dem Glühen im Wasserstoffstrom durch Behandeln mit Salzsäure.

2. Angew. 0,9262 Grm.
   Se 0,0085 Grm.; ZnO 0,054 Grm.

Es wurde mit rauchender Salpetersäure oxydirt, nach Zufügung von Schwefelsäure durch mehrmaliges Verdampfen, zuletzt nach theilweiser Absättigung mit Soda, die Salpetersäure vertrieben, dann durch längeres Kochen mit Natriumdisulfit unter häufigem Nachgeben von schwefliger Säure das Selen ausgefällt. Salzsäure ist Anfangs zu vermeiden, da sich sonst Chlorselen in erheblicher Menge verflüchtigt, wie auch Rathke[1]) constatirte; um jedoch die letzten

[1]) Ann. Chem. Pharm. 152, 194.

Spuren von Selen auszufällen, habe ich schliesslich einen kleinen Zusatz von Salzsäure für vortheilhaft befunden.

	Gefunden	Berechnet nach 6 HgS + ZnS.
Schwefel	14,58	15,05
Selen	1,08	
Quecksilber	79,73	80,58
Zink	4,23	4,37
Kadmium	deutliche Spur	
Eisen	Spur	
	99,62	100,00

Obgleich die Mischung des Guadalcazarits von der des Zinnobers nicht sehr abweicht, sind die Eigenschaften beider Körper doch recht von einander verschieden. Ein schon vor längerer Zeit von Del Rio untersuchtes, Selen, Schwefel und Quecksilber führendes Erz von Culebras in Mexico war ein Gemenge[1]) mehrerer Mineralien. Auch der selenreiche, fast bleigraue Onofrit von San Onofre in Mexico kann nicht mit unserem Körper verwechselt werden.

Ueber einige Thalliumverbindungen;

von

Dr. S. M. Jörgensen.

Thalliumjodürjodid.

Strecker[2]) fand, dass die weinsäurehaltige, ammoniakalische Lösung eines Thalliumoxydsalzes mit Jodkalium einen schwarzen Niederschlag erzeugt, welcher kein freies Jod und keinen Jodstickstoff hält und in dem er daher ein Jodid sah. — Wenn diese Verbindung aus verdünnteren Lösungen sich abscheidet, so erscheint sie wie ich an-

[1]) Pogg. Ann. **39**, 526.
[2]) Ann. Pharm. **135**, 207.



derswo[1]) gezeigt habe, deutlich krystallinisch und sehr glänzend. Die mikroskopischen, grauschwarzen, völlig undurchsichtigen rhombischen Tafeln haben die Winkel 80° 30′ und 99° 30′; gewöhnlich sind sie nach der längeren Diagonale stark verlängert. Beim Kochen mit Weingeist wird dieser stark gelb gefärbt, während Jodür bleibt. Die gelbe Lösung wird durch schweflige Säure von Jodür ziemlich schwach getrübt. Jodkaliumlösung wirkt dem Weingeist ähnlich, schweflige Säure scheidet aber aus der gelben Lösung viel Jodür ab. Die neben Schwefelsäure getrocknete Verbindung lässt bei 110° Pseudomorphosen von reinem Jodür. Beim Erwärmen mit Zink und schwacher Ammoniakflüssigkeit geht alles Jod in Lösung, während alles Thallium metallisch beim Zink bleibt.

Das früher dargestellte zeigte annähernd die Zusammensetzung $Tl_7 J_9 = 6 TlJ, TlJ_3$ (Rechnung 90,12 p.C. TlJ; 55,54 p.C. Tl; 44,46 p.C. J).

0,7230 Grm. ergaben bei 110° 0,6485 Grm. TlJ = 89,7 p.C. = 55,3 p.C. Tl.
0,5272 „ „ „ „ 0,4718 „ TlJ = 89,5 „ = 55,1 „ „
0,3678 „ gaben eine Quantität Jodsilber, welches durch Erhitzen in Chlor in Chlorsilber verwandelt, 0,187 Grm. wog = 45 p.C. Jod.

Durch langes Stehen haben sich indessen grössere mehrere Mm. lange Krystalle gebildet von ausgezeichneter Reinheit. Ich habe daher nicht versäumt, die Analysen zu wiederholen, da obige Resultate sich nicht viel von der Formel $TlJ_4 = 5 TlJ, TlJ_3$ entfernen. Durch diese Analysen wird in der That letztere Formel bestätigt.

1. 1,1964 Grm. ergaben bei 110° 1,0657 Grm. TlJ = 89,1 p.C. (Rechn. 88,66) = 54,9 p.C. Tl (Rechn. 54,64)
2. 0,7446 Grm. ergaben bei 110° 0,6607 Grm. TlJ = 88,7 p.C. = 54,7 p.C. Tl
3. 0,5837 „ „ „ „ 0,5200 „ „ = 89,1 „ = 54,9 „ „
4. 0,7125 „ „ „ „ 0,3636 Chlorsilber = 45,1 p.C. Jod.

Es scheint mir daher ausser Zweifel, dass mein früheres Präparat durch ein wenig Thalliumjodür verunreinigt war. Diese Auffassung ist bestätigt geworden durch eine andere Darstellungsweise, die ich aufgefunden.

[1]) Das Thallium, Heidelberg, 1871, 42.

Das Thalliumjodür löst sich beim Erwärmen mit starker Jodwasserstoffsäure und Jod zu einer rothgelben Flüssigkeit. Beim Versuche, das muthmassliche Wasserstoffthalliumjodid in fester Form darzustellen, fand ich, dass jene Lösung bei etwa 70° zur Trockne abgedampft, einen schwarzgrauen krystallinischen metallglänzenden Rückstand lieferte, ganz von dem Aussehen des Thalliumjodürjodids. In der That bildet sich dadurch diese Verbindung. Der Rückstand ist in Wasser vollständig unlöslich, und das Wasser reagirt völlig neutral.

5. 1,4100 Grm. Thalliumjodür lieferten auf diese Weise 1,591 Grm. Thalliumjodürjodid, oder die Verbindung hält 88,62 p.C. TlJ.
6. 2,0335 Grm. Thalliumjodür lieferten 2,2895 Grm. Jodürjodid, oder die Verbindung hält 88,77 p.C. TlJ.

Auch auf andere Weise lässt sich die Verbindung darstellen, nämlich durch Fällung eines löslichen Thalliumoxydsalzes mit Kaliumthalliumjodid. So wird sie jedoch schwierig rein erhalten.

Durch Digeriren von Jodthallium mit überschüssiger ätherischer Jodlösung verwandelt sich ersteres in einen schwarzen krystallinischen Körper[1]), welcher mit Aether gewaschen, bis derselbe farblos durchlief und bei 45° getrocknet, Eigenschaften und Zusammensetzung obiger Verbindung ergab.

---

[1]) Das Filtrat hält eine bedeutende Menge Thallium. Neben Schwefelsäure und Kalk verdunstet gab es eine schwarze Krystallmasse, aus welcher Aether das überschüssige Jod löste und wieder obige Doppelverbindung hinterliess. (Gef. 88,9 p.C. TlJ). Indessen scheint die schwarze Krystallmasse das sehr unbeständige Jodid zu enthalten. Wenigstens hielt sie vor dem Auswaschen mit Aether rectanguläre Nadeln, welche das polarisirte Licht wie die Superjodide absorbirten (|| hellbraun, + undurchsichtig). Auch verwandelte sich 1 At. Thalliumjodür durch Stehen mit 2 At. Jod in ätherischer Lösung in einem hohen Glase beim freiwilligen Verdunsten des Aethers vollständig in schöne, glänzende, kleine schwarze Krystalle, von welchen 1,4031 Grm. 0,800 Grm. TlJ oder 57 p.C. hinterliessen beim Erhitzen auf 120° (Rechn. für TlJ_3 = 56,58). Diese Krystalle verloren aber selbst beim Digeriren mit kaltem Schwefelkohlenstoff sehr bedeutende Mengen von Jod. Für ihre Reinheit lässt sich daher keine Garantie geben.

1,802 Grm. des schwarzen Körpers liessen bei 123° 1,6005 Thalliumjodür oder 88,8 p.C.

1,9313 gaben 1,7238 Thalliumjodür oder 89,2 p.C.

Folglich im Mittel 89,0 p.C. TlJ (Rechn. 88,66).

Thalliumjodür löst sich ohne Schwierigkeit in einer Lösung von Jod in absolutem Weingeist. Die mittelst überschüssigem Thalliumjodür bereitete Lösung gab neben Schwefelsäure verdunstet einen schwarzen, krystallinischen Körper, welcher mit absolutem Weingeist gewaschen wurde. Derselbe nahm namhafte Mengen von Jod auf und hinterliess denselben Körper wie oben.

0,445 Grm bei 40° getrocknet gaben bei 120° 0,3922 Grm. TlJ = 88,6 p.C.

	Rechnung		Gefunden						Mittel
			1.	2.	3.	4.	5.	6.	
3 Tl	612	54,64	54,9	54,7	54,9	—	54,62	54,73	54,73
4 J	508	45,36	—	—	—	45,1	—	—	45,10
$5 TlJ, TlJ_3$	1120	100,00							99,83

Cuprotetrammonium-Thalliumjodid.

Wird die oben erwähnte rothgelbe Lösung von Thalliumjodür in mit Jod versetzter Jodwasserstoffsäure mit Ammonik schwach übersättigt und diese Lösung in Antheilen zu der ziemlich verdünnten, schwach erwärmten Lösung von schwefels. Kupferoxyd-Ammoniak gesetzt, so fällt ein aus schönen, glänzenden, braunrothen oft centimeterlangen Nadeln bestehendes Doppelsalz. Dieses lässt sich durch kaltes Wasser schnell auswaschen und in ausgepresstem Zustande neben Chlorcalcium trocknen. Bei längerem Auswaschen zersetzt es sich theilweise, auch durch Ammoniak, worin es sich zum Theil löst, erfolgt theilweise Zersetzung. In Weingeist mit grünlichgelber Farbe löslich. Beim Erhitzen auf 120° bleibt ein Gemisch von Thallium- und Kupferjodür; beim Erwärmen mit Zink und Wasser geht alles Jod in Lösung, während Thallium und Kupfer metallisch beim Zinke bleibt.

1. 0,5845 Grm. gaben 0,6973 Grm. Jodsilber (= 65,3 p.C. Jod), welche in 0,4274 Grm. Chlorsilber (65,2 p.C. Jod) verwandelt wurden.

2. 1,1746 Grm. gaben beim Erhitzen auf 120° 0,643 Grm. CuJ + 2 TlJ = 54,74 p.C. Aus den gemischten Jodmetallen wurden 0,3269 in Chlorsilber verwandeltes Jodsilber erhalten d. h 30,1 p.C. Tl + Cu und 24,6 p.C. Jod. Durch die für indirekte Analysen gebräuchliche Berechnung ergiebt sich hieraus ferner 25,8 p.C. Tl und 4,3 Cu. Indessen wird hier die geringe Ungenauigkeit der Analysen, wie bei allen indirecten Bestimmungen, das Resultat ziemlich stark beeinflussen.

3. 0,8595 gaben auf dieselbe Weise 0,472. Grm. CuJ + 2 TlJ = 54,90 p.C. Aus den gemischten Jodmetallen wurden 0,2408 Grm. Chlorsilber erhalten. Die Verbindung hält folglich 30,1 p.C. Tl + Cu und 24,8 damit zu Thalliumjodür und Kupferjodür verbundenes Jod, d. h. 25,7 p.C. Tl und 4,4 Cu.

	Rechnung		Gefunden				
			1.	2.		3.	
4 NH_3	68	4,37	—	—	—	—	—
Cu	63,4	4,08	—	—	4,3	—	4,4
2 Tl	408	26,23	—	54,74	25,8	54,9	25,7
3 J	381	24,49	—	—	24,6	—	24,8
5 J	635	40,83	65,25	—	—	—	—
4 NH_3, CuJ_2, 2 TlJ_3	1555,4	100,00					

Thalliumchlorür-Quecksilberchlorid.

Bekanntlich hat Carstanjen[1]) diese Verbindung beschrieben, aus seiner Analyse aber eine sonderbare Formel abgeleitet, nämlich 2 TlCl, $HgCl_4$ (gef. 49,72 p.C. Tl; 24,31 Hg; Rechn. 49,64 und 24,33). Auf die Unwahrscheinlichkeit dieser Zusammensetzung wurde schon in den Jahresber. für Chemie etc. 1867, 280, Note, aufmerksam gemacht. Ich selbst habe anderswo[2]) die Hypothese gewagt, die Verbindung hält 4 At. Wasser, wodurch in der That, weil $2 \times 35,5$ sehr nahe $= 4 \times 18$, Uebereinstimmung zwischen den analytischen Ergebnissen und einer wahrscheinlichen Formel hervorgebracht würde. Die Sache verhält sich nicht so, aber die Zusammensetzung des Salzes ist gar nicht mit den Zahlen von Carstanjen in Uebereinstimmung zu bringen.

---

[1]) Dies. Journal **102**, 142.

[2]) Das Thallium, Heidelberg 1871, 48.

Das lufttrockne Salz ist nämlich wasserfrei, giebt kein Wasser beim Erhitzen, verliert nichts neben Schwefelsäure, und bei 120° und 130° nur 2 bis 3 Milligramme auf etwa 1,5 Grm., ein Gewichtsverlust, der offenbar von Verflüchtigung des Quecksilberchlorids herrührt.

1. 0,5983 Grm. gaben durch Kochen mit Zink und Wasser zersetzt 0,4947 Grm. Chlorsilber = 20,5 p.C. Chlor.
2. 0,7748 Grm. gaben 0,6446 Chlorsilber = 20,6 p.C. Chlor.
3. 0,8320 „ „ 0,6932 „ = 20,7 „ „
4. 0,9902 Grm. gaben mit Schwefelsäure zur Trockne verdampft (die von Carstanjen befolgte Methode), sehr schwach geglüht, wieder in Schwefelsäure gelöst, zur Trockne verdampft und schwach geglüht 0,4875 schwefels. Thalliumoxydul = 39,9 p.C. Thallium. Der Rückstand war vollständig in Wasser löslich, reagirte neutral und hielt weder Chlor noch Quecksilber.
5. 1,0646 Grm. verloren, mehrere Tage auf 200° erhitzt, 0,5637 Grm. oder 53,0 p.C. Quecksilberchlorid, dann nichts mehr. Der 0,5009 Grm. oder 47,0 p.C. betragende Rückstand bestand aus reinem Thalliumchlorür. (Rechn. 46, 91).
6. 0,8893 Grm. wurden in kochendem Wasser gelöst; nach Zusatz von etwas essigs. Natron wurde das Chlor durch wenig überschüssiges salpeters. Silberoxyd grösstentheils abgeschieden. Aus dem mit Salpetersäure stark angesäuerten Filtrat wurde dann alles Quecksilber und Silber durch Schwefelwasserstoff gefällt, der Niederschlag in schwachem Natron vertheilt, mit Chlor behandelt, und aus der Lösung auf bekannte Weise mit phosphoriger Säure 0,4050 Quecksilberchlorür oder 38,6 p.C. Quecksilber erhalten. Das Filtrat vom Schwefelwasserstoffniederschlage gab 0,5665 Grm. Thalliumjodür oder 39,7 p.C. Tl.

Die Zusammensetzung des Salzes ist demnach $TlCl, HgCl_2$.

			1	2	3	4	5	6	Mittel
Tl	204	39,96	—	—	—	39,9	40,0	39,7	39,87
Hg	200	39,18	—	—	—	—	39,1	38,6	38,85
3 Cl	106,5	20,86	20,5	20,6	20,7	—	—	—	20,60
$TlCl\ HgCl_2$	510,5	100,00							99,32

Teträthylphosphonium-Thalliumjodid.

Man versetzt die heisse weingeistige Lösung von Jodteträthylphosphonium oder die des Superjodids mit der gleichen des Kalium-Thalliumjodid oder aber mit der Lösung von Thalliumjodür in alkoholischer Jodlösung, wo

sich sogleich ein krystallinischer, aus scharlachrothen Nadeln bestehender Niederschlag abscheidet; mit Weingeist, dann mit Wasser zu waschen. Die neben Schwefelsäure getrocknete Verbindung verliert bei 108° nicht an Gewicht. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem, mehr in kochendem Weingeist. Wird beim Sieden mit wässeriger schwefliger Säure nicht zersetzt; wässeriges Ammoniak scheidet dagegen alles Thallium als Oxydhydrat ab. Die heisse weingeistige Lösung scheidet bei Zusatz von wässeriger schwefliger Säure Thalliumjodür ab, beim Schütteln mit Quecksilber ein Gemenge (oder eine Verbindung) von Quecksilber- und Thalliumjodür.

1. 0,6098 Grm. wurden mit starkem Ammoniakwasser gekocht, wobei alles Thallium als Oxydhydrat abgeschieden wird. Dieses wurde auf dem Filtrum in wässeriger schwefliger Säure gelöst, das Filtrat eingedampft und der Rückstand nach sehr schwachem Glühen als Thalliumsulfat gewogen. Ich erhielt so 0,1767 Grm. $Tl_2 SO_4$. — Das Filtrat vom Thalliumoxydhydrat gab, nachdem das Jodsilber in Chlorsilber verwandelt war, 0,4069 Grm. AgCl.
2. 0,5372 Grm. gaben auf die nämliche Weise 0,1548 $Tl_2 SO_4$ und 0,5878 Jodsilber.

Nachdem das Silber aus dem Filtrat von Jodsilber durch Salzsäure abgeschieden war, wurde das Teträthylphosphonium als Superjodid durch Zusatz von Kaliumsuperjodid gefällt, der nach 24 Stunden sich absetzende Niederschlag mit Wasser gewaschen und in Weingeist gelöst, und in dieser Lösung leicht durch Jodwasserstoff als das charakteristische scharlachrothe, aus sechsseitigen Tafeln bestehende Doppelsalz nachgewiesen.

Bei 108° getrocknet.		Rechnung	Gefunden	
			1.	2.
$P(C_2H_5)_4$	147	17,00	—	—
Tl	204	23,76	23,5	23,3
4 J	508	59,24	59,1	59,1
$P(C_2H_5)_4J, TlJ_3$	859	100,00		

Die entsprechende Teträthylammoniumverbindung ist nicht von der Phosphorverbindung zu unterscheiden.

Triäthylsulfin-Thalliumjodid.

Darstellung und Eigenschaften wie die vorhergehende Verbindung.

0,3520 Grm. gaben, bei 100° getrocknet, 0,1062 Grm. schwefelsaures Thalliumoxydul und 0,399 Grm. Jodsilber.

		Rechnung	Gefunden
$S(C_2H_5)_3$	119	14,32	—
Tl	204	24,55	24,3
4 J	508	61,13	61,2
$S(C_2H_5)_3J, TlJ_3$	831	100,00	

Ich hoffte durch diese Verbindung eine Analogie zwischen dem trivalenten Thallium und Wismuth constatiren zu können und speciell eine Isomorphie zwischen den Thallium- und Wismuthjodid-Doppelsalzen aufzufinden. Ein solches Verhältniss findet aber nicht statt. Triäthylsulfinjodid in weingeistiger Lösung giebt mit Wasserstoffwismuthbromid gelbe, hexagonale Tafeln, welche zwar noch etwa 8 p.C. Jod halten, aber, aus bromwasserstoffhaltigem Weingeist umkrystallisirt, jodfrei werden. Ihre Zusammensetzung entspricht völlig derjenigen der von mir früher[1]) beschriebenen Wismuthdoppelsalze von den Ammoniumbasen der Stickstoffreihe.

0,4043 Grm. gaben 0,1256 Wismuthoxyd.

0,5020 Grm. gaben eine Quantität Bromsilber, woraus 0,4285 Grm. Chlorsilber erhalten wurden.

		Rechnung	Gefunden
3 $S(C_2H_5)_3$	357	23,85	—
2 Bi	420	28,05	27,9
9 Br	720	48,10	48,1
3 $S(C_2H_5)_3Br$, 2 $BiBr_3$	1497	100,00	

Es unterliegt keinem Zweifel, dass die entsprechende Jodverbindung, welche ich ganz anolog in gelbrothen hexagonalen Blättchen erhalten habe, analog zusammengesetzt ist.

Es existirt aber zugleich ein anderes Joddoppelsalz, welches bei Gegenwart von überschüssiger Wismuthlösung

---

[1]) Dies Journal [2] 3, 328.

erhalten wird, und das in scharlachrothen Nadeln krystallisirt, ganz wie die Thalliumverbindung, nur etwas dunkler gefärbt, aber auch dieses Salz ist nicht der Thalliumverbindung analog zusammengesetzt. Es lässt sich aus jodwasserstoffhaltigem Weingeist umkrystallisiren. Beim Erkalten scheiden sich bald hexagonale Tafeln aus, aber diese verwandeln sich bei weiterem Erkalten vollständig in die rothen Nadeln. Die Zusammensetzung letzterer geht aus folgenden Bestimmungen hervor.

0,5818 Grm.	gaben	0,1775 Grm.	Wismuthoxyd oder	27,4	p.C. Bi
1,1728 „	„	0,3636 „	„ „	27,9	„ „
0,6980 „	„	0,2148 „	„ „	27,6	„ „
			Mittel	27,63	„ „

Die Formel $2\,S(C_2H_5)_3J,\ 3\,BiJ_3$ fordert 27,77 p.C.

Tarconium-Thalliumjodid.

Aus den weingeistigen Lösungen von Tarconiumtrijodid[1]) und Wasserstoff- oder Kalium-Thalliumjodid erhält man dunkelscharlachrothe Krystalle, die sich wie die entsprechende Phosphoniumverbindung verhalten. Sie verlieren, neben Schwefelsäure getrocknet, bei 109° nichts an Gewicht.

0,5403 Grm. gaben 0,143 Grm. schwefelsaures Thalliumoxydul und 0,5442 Grm. Jodsilber.

		Rechnung	Gefunden
$C_{12}H_{12}NO_3$	218	23,44	—
Tl	204	21,94	21,4
4 J	508	54,62	54,5
$C_{12}H_{12}NO_3J,\ TlJ_3$	930	100,00	

Das Filtrat von Jodsilber fluorescirte stark und war gelb. Nachdem das Silber durch Salzsäure abgeschieden war, wurde die Flüssigkeit auf 1000 Ccm. aufgefüllt. 100 Ccm. von dieser Flüssigkeit auf 1000 Ccm. verdünnt fluorescirten noch stark. 100 Ccm. von letzteren auf 300 Ccm. verdünnt fluorescirten noch sehr merklich in

---

[1]) Dies Journ. [2] 2, 447.

Sonnenlicht. Folglich fluoresciren 0,1267 Tarconium in salzsaurer Lösung, in 30000 Th. Wasser vertheilt, oder 1 Th. in 236500 Th. Wasser noch sehr merkbar.

Laboratorium der polytechnischen Lehranstalt in Kopenhagen d. 30. Juli 1872.

Asparaginsäure, Oxydationsprodukt des Conglutin bei Einwirkung von übermangansaurem Kali;

von

Dr. R. Pott.

In meiner Abhandlung „Oxydationsversuche mit übermangansaurem Kali auf Conglutin aus Lupinen[1]) habe ich schon auf die Trennung und Reindarstellung der Säuren, wie ihrer Mutterlaugen hingewiesen und habe durch Fällen mit neutralem, essigsaurem Bleioxyd eine Scheidung der Rohproducte, die, wie dort erwähnt wurde, noch als Gemisch anzusehen sind, versucht; da ich aber auf diese Weise, ebenso später durch Fällung mit salpetersaurem Quecksilberoxyd und abermalige Zersetzung der Blei- und Quecksilberverbindungen durch Schwefelwasserstoff keine krystallinischen Producte irgendwelcher Art erhielt und auch diese Salze wenig charakteristische Eigenschaften zeigten, so wurde zum Weiteren eine Trennung der Aminsäuren durch Lösungsmittel in Anwendung gebracht. —

Es wurden die Gemenge der früher beschriebenen Rohsäuren, die ich durch Einwirkung von übermangansaurem Kali auf Conglutin ein Mal in fester Form, sonst als Syrupe erhalten hatte, sämmtlicher Versuche vereinigt

---

[1]) Dies. Journ. [2] 5, 355 (1872).

und in heissem Wasser gelöst. Die Lösung wurde mit Aether ausgeschüttelt. Der in Aether lösliche Theil wurde von dem in Aether unlöslichen durch Dekantation getrennt.

Das in Aether Lösliche gab nach Verdunsten der Lösung einen krystallinischen Rückstand, aus dem eine krystallinische Kalk- und Barytverbindung dargestellt werden konnte. Von einer genaueren Untersuchung dieser Verbindungen musste aber mangelnden Materials wegen Abstand genommen werden.

Der in Aether unlösliche Theil (die Hauptmenge), ist ein stark saurer Syrup, der auch nach längerem Stehen nicht zur Krystallisation hinneigte.

Ein Theil desselben wurde in heissem Wasser gelöst, mit kohlensaurem Kupferoxyd gekocht und heiss filtrirt, da unter den Oxydationsproducten des Conglutin durch übermangansaures Kali Asparaginsäure, wie sie ja bei Oxydation des Conglutin durch Schwefelsäure gebildet wird, vermuthet werden konnte, das Kupfersalz für diese Säure aber vorzugsweise charakteristisch ist. Erst nach längerem Stehen, nicht sofort, (wie reines asparaginsaures Kupfer) schied sich das Kupfersalz aus der Lösung aus. Es waren hellblaue Flocken, die auf den ersten Anblick kaum als krystallinisch bezeichnet werden konnten. Unter dem Mikroskop zeigte das Salz aber eine zu büschelförmig gruppirten Nädelchen hinneigende Form; einmaliges Umkrystallisiren jedoch aus heissem Wasser, (es ist fast unlöslich in kaltem, schwer löslich in heissem Wasser) genügte, um das Salz aus seiner Lösung, nach Erkalten derselben sofort krystallisirt auszuscheiden. Schon mit blossem Auge konnte das Salz als in Nadeln krystallisirt erkannt werden und zeigte unter dem Mikroskop sternförmig-gruppirte Nadelbüschel. Es wurde nun die ganze Säuremenge, ungefähr 2 Grm., mit reinem Kupferoxydhydrat gekocht, da das kohlensaure Kupferoxyd nicht ganz frei von fremden Beimischungen war. Das weitere Verfahren ist das des Vorversuchs. Von der Mutterlauge wurde das Salz durch Dekantation getrennt. Die un-

gefähre Menge von 2 Grm. Säure gaben eine Ausbeute von nur etwa 0,2 Grm. Kupfersalz, die der Mutterlauge des Salzes betrug, über Schwefelsäure getrocknet, ungefähr 1,5 Grm.

Das nach dem oben beschriebenen Verfahren erhaltene Kupfersalz wurde mit folgenden Ergebnissen analysirt.

Da nach Ritthausen's Angabe das asparaginsaure Kupfer erst bei etwa 150° eine Beständigkeit im Gewicht zeigt, hielt ich beim Trocknen des Salzes die Temperatur von 145°—150° ein. Das Salz verliert durch das Trocknen sein frisches Ansehen und wird matt blau.

Bei 145°—150° getrocknet gaben 0,110 Grm. Subst. 0,032 Wasser = 29,09p. C., zufällig genau die Zahl, die Ritthausen als Mittel aus zwei Trockenbestimmungen bei 140° und zwei bei 150° erhielt.

Die Elementaranalyse gab folgende Resultate:

0,0795 Grm. bei 145°—150° getrocknetes Salz gaben 0,0705 CO_2, 0,0198 H_2O und als Rückstand im Schiffchen 0,032 CuO.

Danach ist die procentische Zusammensetzung, welche mit der für wasserfreies, asparaginsaures Kupfer berechneten Formel nahe übereinstimmt, folgende:

Gefunden.		Berechnet. Asparaginsaures Kupfer. $C_4H_5CuNO_4$.			
C	24,16 p.C.	C_4	48	C	24,68
H	2,76	H_5	5	H	2,57
N	—	N	14	N	7,20
Cu	32,14	Cu	63,4	Cu	32,61
O	—	O_4	64	O	32,94
			194,4		100,00

Leider war die Ausbeute des Salzes, das nach seiner Zusammensetzung, seinen Löslichkeitsverhältnissen und seiner sonstigen Eigenschaften wegen, nicht andres als asparaginsaures Kupfer anzusprechen ist, eine so geringe, ebenso die Menge der nicht ein Mal ganz reinen, wohl deshalb unkrystallisirten Säure so klein, dass weitere Versuche unterbleiben mussten und ihr Verhalten zu salpetriger Säure, Bildung von Aepfelsäure nicht nachge-

wiesen werden konnte. Immerhin aber wurde erwiesen, dass die Asparaginsäure, nicht nur, wie Ritthausen's Untersuchungen zeigen[1]), ein Zersetzungsproduct der pflanzlichen Proteïnstoffe durch Einwirkung von Schwefelsäure auf diese Substanzen und wie die sich an obige Untersuchungen eng anschliessende Arbeit von Kreusler nachweist[2]), die Asparaginsäure sich auch bei Einwirkung von Schwefelsäure auf thierische Proteïnsubstanzen bildet, oder wie Hlasiwetz anknüpfend an die vorerwähnten Versuche fand[3]), dass sie auch ein Zersetzungsproduct der Proteïnkörper, (Hühnereiweiss, Pflanzeneiweiss, Casein, Legumin), durch Einwirkung von Brom auf diese Substanzen ist; immerhin wurde erwiesen, dass dieselbe nicht nur bei den eben angedeuteten Zersetzungen auftritt, sondern sich, wenn auch nur in geringer Menge bei der Oxydation des Conglutin durch übermangansaures Kali bildet.

Ritthausen nimmt an, dass bei Einwirkung von Schwefelsäure auf Conglutin erst vielleicht Asparagin entstehe und aus diesem durch weitere Oxydation die Asparaginsäure. Einige nach dieser Richtung hinzielende Versuche führten Ritthausen nicht zu den erwünschten Resultaten. Auch bei den Oxydationsversuchen mit übermangansaurem Kali wurde nicht das niedere Oxydationsproduct Asparagin, sondern das höhere, die Asparaginsäure gefunden.

Neben der Asparaginsäure bilden sich durch Einwirkung von übermangansaurem Kali auf Conglutin vermuthlich noch weitere, wahrscheinlich unkrystallisirbare Aminsäuren, wie auch Hlasiwetz annimmt, welche bei Anwendung eines Ueberschusses von übermangansaurem Kali auf Conglutin, ich erinnere an die so reichlich auftreten-

---

[1]) Dies Journ. **107**, 218.

[2]) Dies. Journ. **107**, 240.

[3]) Ann. Chem. Pharm. **159**, 304.

den syrupösen Mutterlaugen, die Hauptmenge der Oxydationsproducte ausmachen.

Laboratorium der Versuchsstation Poppelsdorf bei Bonn, d. 28. Juni 1872.

Ueber Chlorkohlenstoffe;

von

K. Hoch.

Bei der Darstellung von einfach Chlorkohlenstoff, durch Dechlorisirung von Kohlenstoffsuperchlorür, erhält man ein Nebenproduct, das zwar Gegenstand wiederholter Versuche war, niemals aber wesentliche Resultate lieferte. Es scheint dies jener einfache Chlorkohlenstoff zu sein, wo an Stelle eines Chloratoms, Wasserstoff getreten ist. Behandelt man diesen hydrogenirten Chlorkohlenstoff mit rother rauchender Salpetersäure, so bildet sich ein Körper, der durch seinen höchst unangenehmen Geruch sich bemerkbar macht.

Ausgehend von dieser Wahrnehmung, glaubte ich zu demselben Resultate zu gelangen, bei Einwirkung von reinem, rectificirtem einfach Chlorkohlenstoff auf Nitrirungsmittel.

In einem Kolben befand sich ein Gemenge von concentrirter Schwefelsäure und rother rauchender Salpetersäure. Um eine Erwärmung abzuhalten, befand sich derselbe in einer Kältemischung. Tropfenweise lässt man den über Chlorcalcium getrockneten Chlorkohlenstoff zufliessen. Mischt man nach einiger Zeit, die zwei gebildeten Schichten, so tritt eine Entwickelung von Untersalpetersäurechlorid ein.

Der auf diese Weise erhaltene nitrirte Chlorkohlenstoff besitzt einen äusserst heftigen unangenehmen Geruch, der Kopfschmerz und Thränen verursacht; er ist

ein gelb gefärbtes Liquidum, welches sich auf Zusatz von Wasser zersetzt. Mit Kalilauge in Berührung gebracht, findet eine succesive Umsetzung statt. Bei einer Temperatur von — 25° scheiden sich feine Nadeln aus. Jenes nitrirte Product von den Beimengungen durch fraktionirte Destillation zu trennen, gelang nicht. In Aether ist es leicht löslich; lässt man jene ätherische Lösung freiwillig verdampfen, so bleibt jener Nitrochlorkohlenstoff als farblose Flüssigkeit zurück, die sogleich auf Zusatz von Alkalien sich zersetzt, analog den chlorpikrinhaltigen Körpern.

Erhitzt man jenen Nitrochlorkohlenstoff mit Brom in hermetisch verschlossenen Röhren einige Stunden lang bei einer Temperatur von 140—145°, so zeigt sich die Röhre nach dem Erkalten mit einer Krystallmasse erfüllt, die nach dem Abpressen und wiederholten Umkrystallisiren einen Körper gab, dessen Analyse der Formel entsprach: $C_2Cl_3NO_2Br_2$.

Derselbe krystallisirt ähnlich wie der feste Chlorkohlenstoff, löst sich leicht in Aether, schwieriger in Alkohol. Erwärmen befördert die Lösung. Der Geruch greift die Schleimhäute an und reizt zu Thränen. Bei ohngefähr 120° zerlegt er sich unter Abscheidung von Brom. Mit Kalilauge behandelt zersetzt er sich unregelmässig.

Analog der Bromaddition versuchte ich auch die Unsersalpetersäure zu binden.

In einer zugeschmolzenen Röhre wurde jener obenerwähnte nitrirte Chlorkohlenstoff mit einem Molekül Untersalpetersäure in Gegenwirkung gebracht bei einer Temperatur von 115°. Die Temperatur höher zu steigern, ist nicht rathsam, da ein Explodiren der Röhre erfolgt.

Nach dem Verdunsten des Röhreninhalts bleibt ein Krystallbrei zurück, dessen Geruch Schwindel erzeugt. So viel bis jetzt die Analyse zeigte, dürfte der Körper der Formel entsprechen: $C_2Cl_3(NO_2)_3$ d. i. Trichlortrinitroaethan. Die Verbindung krystallisirt in federförmigen

Krystallen, ist leicht löslich in Aether, ebenso in heissem Alkohol und Chloroform. Beim Erhitzen explodirt dieselbe nicht, scheidet aber bedeutende Mengen von Untersalpetersäure ab.

Ich hoffe über diese drei interessanten Körper, die dermalen Gegenstand eines genauen Studiums sind, in Kürze Weiteres zu berichten.

Leipzig, Kolbe's Laboratorium März 1872.

Ueber neue organische Verbindungen und neue Wege zur Darstellung derselben;

von

Dr. Friedrich Pfankuch.

I. Cyanoform und Methintricarbonsäure.

Das Anfangslied in der Reihe der dreibasischen Carbonsäuren, nach dessen Kenntniss man um so lebhafteres Verlangen tragen musste, als Theilkuhl uns schon vor etlichen Jahren die ihm entsprechende Sulfonsäure beschreiben konnte, war bislang nicht dargestellt worden. Den dahin zielenden Wünschen stand die Schwierigkeit entgegen, mit welcher die Brücke, welche vermuthlich zu der Säure führte, zu schlagen, das Cyanoform zu fassen war. Nach Fairley's Angaben[1]) konnte freilich nichts leichter scheinen als dieses. Wenn man indessen wie er Chloroform und Cyankalium mit etwas Alkohol erhitzt, so bilden sich vorzugsweise braune schmierige Substanzen, aus welchen man nur mit grosser Mühe und dann oft kaum Spuren von einem Körper löst, welcher die Zusammensetzung des gesuchten besitzt, welcher wirklich Cyanoform

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. Suppl. 3, 373.



ist. Alle Versuche, die ich anstellte, ob nicht auf anderem Wege besser zum Ziele zu gelangen wäre, blieben fruchtlos. Unter den verschiedensten Bedingungen liess ich Chloroform auf Cyanverbindungen einwirken, doch erhielt ich nur aus Chloroform und Cyansilber kleine Mengen in diesem Falle freilich vollkommen reinen Cyanoforms, welches nach dem Verdunsten des Chloroforms in kleinen Nadeln zurückblieb. Statt zum Chloroform griff ich dann zum Jodoform, aber weder mit Cyansilber noch mit Cyanquecksilber erhitzt setzt sich dasselbe in gewünschter Weise um. Als ich es indessen in zugeschmolzenem Rohre unter Hinzuziehung von Alkohol auf Cyanquecksilber wirken liess, fand, wenn die Temperatur von 120° längere Zeit beim Erhitzen eingehalten wurde, vollständige Umsetzung statt.

Die Masse hatte nach dem Herausnehmen der Röhren aus dem Oelbade an Stelle der hellgelben Farbe des Jodoforms eine dunkle angenommen, die bereits ausgeschiedenen Krystalle zeigten nicht die Gestalt der Blättchen, in welchen das Jodoform aus Alkohol zu krystallisiren pflegt, sondern waren oft zolllange Prismen von grünlichgelber Farbe und ausgezeichnetem Seideglanz. Ihre Menge vermehrte sich in dem Maasse, als die Erkaltung der Röhre vor sich schritt. Beim Oeffnen der letzteren entwich eine zwar nicht bedeutende, aber sich durch höchst widerlichen Geruch sehr bemerkbar machende Menge von Gas. Derselbe Geruch haftete auch den Krystallen dauernd an und machte die weitere Untersuchung derselben ungemein lästig. Man erhielt übrigens von ihnen noch eine ziemlich beträchtliche Menge, wenn von dem flüssigen Inhalte der Röhren der Alkohol abgedunstet wurde.

Die ganze feste Masse presst man jetzt zwischen Fliesspapier ab, krystallisirt aus Alkohol um und erhält so eine zum Zwecke der Analyse vor der Luftfeuchtigkeit sorgfältig zu hütende vollkommen reine Substanz von der Zusammensetzung $C_8 H_2 N_6 Hg_3 J_6$.

Eine zunächst ausgeführte Quecksilberbestimmung ergab (I) aus 0,623 Gem. Substanz 0,240 Gem. Hg = 38,68 p.C.

Eine Kohlenstoffbestimmung (II) mit 0,516 Grm. Substanz unternommen ergab 0,1157 Grm. CO_2 = 6,12 p.C. C. (III) 0,429 Grm. Substanz gaben 0,391 Grm. AgJ = 49,1 p.C. J.

		Berechnet	Gefunden		
			I	II	III
C_8	96	6,217	—	6,12	—
H_2	2	0,129	—	—	—
N_6	84	5,44	—	—	—
Hg_3	600	38,86	38,68	—	—
J_6	762	49,3	—	—	49,1
	1544	100,0			

Die neue Verbindung scheint hiernach ein Doppelsalz von Cyanoform mit Jodquecksilber zu sein. Auf diese Vermuthung führte schon das eigenthümliche Verhalten zu Wasser, mit welchem in Berührung sie sich sofort zerlegt und rothes Quecksilberjodid abscheidet. Die Constitution findet ihren symbolischen Ausdruck in der Formel: $(CH(CN)_3)_2\ (Hg\,J_2)_3$.

Wie die Bildung des Cyanoforms sich leicht vollzieht, wenn die Möglichkeit der Vereinigung mit einer Halt bietenden Verbindung gegeben ist, so erweist sich der Körper überhaupt als ein ungern selbständiger, welcher vor Allem zu Jod und dessen Verbindungen eine ausgesprochene Neigung hat. Ein Analogon des Cyanoforms in gedachtem nur freilich entgegengesetzt elektrochemischen Sinne ist das Sulfoform, dessen Bildung ebenso leicht durch die Möglichkeit der Vereinigung mit einer elektropositiven Schwefelverbindung veranlasst wird, wie die des Cyanoforms durch die in Aussicht stehende mit der elektronegativen Jodverbindung. Wenn man nämlich zu alkoholischer Schwefelkaliumlösung Chloroform giebt, so tritt oft mit explosionsartiger Heftigkeit Umsetzung ein, und nach Wegnahme des Chlorkaliums durch wiederholte Behandlung der Masse mit absolutem Alkohol gewinnt man eine aus Alkohol in langen Prismen krystallisirende Verbindung, welche als Doppelsalz von Schwefelkalium und Sulfoform aufzufassen ist. In wie weit die aus demselben sich nicht leicht, ohne dass ihr Gleichgewicht gestört wird,

abscheidende Säure in ihren Eigenschaften mit dem Körper übereinstimmt, welchen aus Jodoform durch Zusammenschmelzen mit Schwefel zu gewinnen mir unlängst gelungen[1]), werde ich später zeigen, da das von letzterem vorhanden gewesene Material verbraucht ist, und die theuren Jodpreise zur Zeit die nothwendige Wiederdarstellung einigermassen verleiden.

Um zunächst noch einige Eigenschaften des Cyanoform-Jodquecksilbers anzuführen, so sei erwähnt, dass es sich wie in Alkohol, so auch in Aether leicht löst.

Durch anhaltendes Behandeln mit Schwefelammonium gewinnt man aus ihm neben Schwefelquecksilber eine dem Quecksilberjodid-Cyanoform ganz entsprechend zusammengesetzte Ammoniumjodverbindung, welche in Wasser und Alkohol leicht, in Aether schwieriger löslich ist und in kleinen leicht zerfliesslichen Würfeln krystallisirt. Die vollständige Analogie ihrer Zusammensetzung mit der der beschriebenen Quecksilberverbindung, welche in der Formel $CH(CN)_3(H_4NJ)_3$ ihren symbolischen Ausdruck findet, wird durch die Analyse genügend bewiesen. Es gaben 0,389 Grm. Substanz 0,1298 Grm. CO_2 und 0,0864 Grm. H_2O — das ist 9,101 p.C. C und 2,47 p.C. H.

		Berechnet	Gefunden
C_4	48	9,125	9,101
H_{13}	13	2,471	2,479
N_6	84	15,9	—
J_3	381	72,4	—
	526	100,0	

Wie mit Jodquecksilber und Jodammonium, so bildet das Cyanoform auch leicht mit anderen Jodiden Doppelsalze, welche meist gut krystallisiren. Aus den beschriebenen beiden Verbindungen reines Cyanoform darzustellen, gelang wegen der Schwierigkeit, mit welcher das Jod dem es hartnäckig zurückhaltenden Cyanoform vollständig zu entreissen ist, nicht leicht. Wenn man nach der Entfernung des Quecksilbers die Verbindungen mit Kalihydrat oder

[1]) Dies. Journ. [2] 4, 38.

Silberoxyd behandelte, so trat sofort Ammoniak auf und an Stelle des zersetzten Cyanoforms fand sich methintricarbonsaures Salz. So erfreulich ein solches Resultat auch sein mochte, so hätte ich doch gern das Cyanid aus einem Material gewonnen, welches verhältnissmässig leicht zu beschaffen ist.

Ich hoffe mit der Zeit noch eine practicable Methode zu finden und habe vor der Hand die Eigenschaften des fraglichen Körpers an dem aus Cyankalium und Chloroform gewonnenen Producte geprüft. Durch Beharrlichkeit gelang es mir selbst auf diesem Wege grössere Mengen zu erhalten, auch nach und nach einigermassen der Handgriffe Herr zu werden, mittelst welcher man auf eine günstiger fallende Ausbeute hinzuwirken im Stande ist. Es gehört hierzu namentlich eine Beschränkung in der Zuhülfenahme von Alkohol, sodann aber die Einhaltung einer Temperatur von 120—130°.

Dass das Cyankalium in möglichst fein gepulvertem Zustande anzuwenden ist und die Röhren, in welchen der Versuch gemacht wird, gut zugeschmolzen werden müssen, da der beim Erhitzen entstehende Druck immerhin ein beträchtlicher wird, braucht kaum erwähnt zu werden. Beim Oeffnen der Röhren entweicht stets Blausäure, welche man abdunsten lässt, um dann das Cyanoform von dem Chlor- und Cyankalium mittelst absoluten Alkohols durch wiederholte Behandlung zu trennen. In diesem ebenso wie in Chloroform leicht löslich, bleibt es beim raschen Verdunsten desselben als feste, keine krystallinische Structur zeigende gelblichweisse Masse, beim langsamen hingegen in Gestalt kleiner Nadeln zurück. Sein Geruch ist charakteristisch, liegt aber mindestens auf der Grenze des angenehmen. Aether nimmt wenig von Cyanoform in Lösung. Zur Analyse des über Schwefelsäure vollständig ausgetrockneten Körpers wurden genommen:

I. 0,534 Grm. und sie ergaben 1,025 Grm. CO_2 = 52,4 p.C. C.
0,0576 Grm. H_2O = 1,2 p.C. H.

II. 0,482 Grm. Substanz 0,222 Grm. N = 46,0 p.C. N.

Die gefundenen Zahlen stimmen mit den von der Formel $CH(CN)_3$ geforderten genau überein.

		Berechnet	Gefunden I	Gefunden II
C_4	48	52,74	52,4	—
H	1	1,0	1,2	—
N_3	42	46,1	—	46,0
	91	100,0		

Um aus Cyanoform Methintricarbonsäure darzustellen, behandelt man entweder mit Natronlauge, und sofort tritt Ammoniakentwicklung ein, oder am Besten mit Salzsäure, und zwar geschieht die Erhitzung im Wasserbade mit aufsteigendem Liebigschen Kühler.

Hat sich die Reaction vollzogen, so wird im ersteren Falle, nach voraufgehender Zersetzung mittelst Schwefelsäure, die neugebildete Säure mit Aether ausgezogen, sie bleibt, wenn derselbe verdunstet, in Gestalt kleiner noch etwas gelb gefärbter Krystallnadeln zurück. Die vollständige Reinigung gelingt durch Behandeln mit Thierkohle, Umkrystallisiren aus Aether und schliessliches Stehenlassen über Schwefelsäure.

Der Analyse unterworfen gab die Säure die von der Formel $CH(CO\,OH)_3$ geforderten Zahlen.

Es wurden verbrannt 0,472 Grm. Substanz und gewonnen 0,557 Grm. CO_2 = 32,18 p.C. C und 0,122 Grm. H_2O = 2,8 p.C. H.

		Berechnet	Gefunden
C_4	48	32,4	32,18
H_4	4	2,7	2,8
O_6	96	64,9	—
	148	100,0	

Die Methintricarbonsäure besitzt, wie vorauszusehen war, sehr saure Eigenschaften und verbindet sich mit den stärksten Basen zu schön krystallisirenden Salzen. Wird z. B. ihre nicht zu verdünnte wässerige Lösung mit Natronlauge versetzt, so fällt das neutrale Natronsalz sofort in Blättchen von wundervollstem Glanze aus. Dasselbe bei 100° getrocknet und verbrannt gab folgende Zahlen:

Aus 0,63 Grm. Substanz wurden erhalten 0,516 Grm. CO_2 (22,3 p.C.) und 0,028 Grm. H_2O (0,48 p.C. H.)

C_4	48	22,43	22,3
H	1	0,46	0,48
O_6	96	44,86	—
Na_3	69	32,2	—
	214	100,0	

Ausser dem Natronsalz wurde dargestellt das in Wasser fast unlösliche fein krystallinische Barytsalz und das, wie ich es aus methintricarbonsaurem Natron und salpetersaurem Silber erhielt, keine krystallinische Beschaffenheit zeigende Silbersalz. Eine Analyse, mit letzterem ausgeführt, ergab aus 0,56 Grm. Salz 0,514 Grm. AgCl, das ist 69,1 p.C. Ag.

		Berechnet	Gefunden
C_4	48	—	—
H	1	—	—
Ag_3	324	69,0	69,1
O_6	96	—	—
	469		

Die weitere Untersuchung der neuen Säure wird möglich sein, wenn das Cyanoform sich leichter wird darstellen lassen.

II. Neue Bildungsweise von Kohlenwasserstoffen.

Unter den Reactionen, welche von der grössten Bedeutung für die Entwicklung unserer Ansichten über die Zusammensetzung der organischen Verbindungen geworden sind, stehen diejenigen obenan, welche die Spaltung der Carbonsäuren unter dem Einfluss von Basen in kohlensaure Salze einerseits, in Kohlenwasserstoffe, Aldehyde, Acetone andrerseits lehren. Es schien mir der Untersuchung nicht unwerth, ob beim Erhitzen von Salzen der Carbonsäuren mit den Alkaliverbindungen der Alkohole und besonders der Phenole das Streben der Gruppe COO Na, Sauerstoff aufzunehmen, zumal wenn ihr ein zweites Atom Na entgegenkäme, genügen werde, um den bekanntlich nicht leicht sich abspalten lassenden Sauerstoff dem Alkohol zu entreissen, so dass man einerseits kohlensaure Salze und

andrerseits Kohlenwasserstoffe zu gewinnen im Stande sein werde.

Trat dieser Fall ein, dann musste zunächst Phenolkali mit benzoësaurem Kali erhitzt neben kohlensaurem Kali Diphenyl geben. Ein im Kleinen, mit reinem aus Phenol und Kalium (aus Aether) gewonnenen Phenolkali und einer äquivalenten Menge benzoësauren Kalis, die in schwer schmelzbarer Retorte zusammen erhitzt wurden, angestellter Versuch, bestätigte die Voraussetzung durchaus. Schon bald zeigten die im Hals des Destillationsgefässes herabfliessenden Oeltropfen Tendenz zum Erstarren und nach dem Abdunsten des mitentstandenen Benzols gestand das Destillat zu seinem grössten Theile und zeigte jenen unverkennbaren Wohlgeruch, welchen das uns von Fittig geschenkte Diphenyl besitzt. Um den Versuch im Grossen anzustellen, wurde statt des aus Kalium resp. Natrium und Phenol bereiteten Phenylates die durch Zusammenschmelzen von Kalihydrat und Phenol gewonnene Verbindung benutzt und als durchaus genügend zur Vollführung der in der folgenden Gleichung ihren symbolischen Ausdruck findenden Reaction erkannt:

$$C_6H_5OK + C_6H_5COOK = (C_6H_5)_2 + COO_2K_2.$$

Die Reindarstellung des gewonnenen Kohlenwasserstoffs wurde dermassen vollzogen, dass man zunächst das Benzol abdunstete, dann die zurückbleibende Masse zur Entfernung des lange anhaftenden Phenols wiederholt mit Natronlauge schüttelte und eine Zeit lang stehen liess. Die Lauge wurde darauf von den Krystallblättern abfiltrirt, diese gewaschen und mit Wasserdämpfen destillirt. Gesammelt, zwischen Fliesspapier abgepresst und über Schwefelsäure getrocknet, erwiesen sie sich als vollkommen reines Diphenyl, wie die folgenden durch die Analyse gewonnenen Zahlen bestätigen:

Die zur Verbrennung gelangte 0,385 Grm. Substanz gaben 1,319 Grm. CO_2 und 0,228 Grm. H_2O = 6,53 p.C. H und 93,45 p.C. C.

		Berechnet	Gefunden
C_{12}	144	93,5	93,43
H_{10}	10	6,50	6,53
	154	100,0	

Der Schmelzpunkt des gereinigten Productes lag gerade bei 70°, es stimmten auch alle übrigen Verhältnisse mit den Angaben, welche uns überliefert worden sind, und ist die Idendität erwiesen.

Die Ausbeute war durchaus nicht gering. Sie hängt ab zunächst von der Trockne der angewandten Substanzen (und es wurde deshalb auf möglichste Austrocknung alle Sorgfalt verwendet) hauptsächlich aber von dem gegenseitigen Verhältniss der Salze. Die Massenwirkung macht sich geltend: je mehr COONa gewissermassen zum Entstehen kommt, desto leichter wird das Phenylat gespalten; man nimmt daher mit Vortheil einen beträchtlichen Ueberschuss über die äquivalente Menge von dem benzoësauren Salze, darf indessen nicht über das Doppelte des von der Theorie geforderten Gewichtes hinausgehen, weil sonst das Auftreten von Benzophenon die Reinigung des Diphenyls schwieriger macht.

Nachdem die Bildung von Diphenyl festgestellt worden, schien das Nächste, zu untersuchen, ob auch mittelst essigsauren Salzes und Phenolkali sich Toluol werde darstellen lassen. Die bald nach dem Beginn des Erhitzens im Hals der Retorte auftretenden leichten Oeltropfen gaben zu der Hoffnung Berechtigung und sie erwiess sich bei der Untersuchung des Destillates als begründet. Auf Zusatz von Wasser und Natronlauge schied sich die bei weitem grössere Menge des Uebergegangenen in Form eines leichten Oeles ab. Es wurde über Chlorcalcium getrocknet, darauf der Destillation unterworfen und zeigte sich als vorwiegend bestehend aus Toluol und einem krystallisirenden sehr hochsiedenden Körper (dessen Untersuchung ich einer späteren Zeit vorbehalte). Durch wiederholte fractionirte Destillation wurde das Toluol (Siedepunkt 111°) gereinigt.

0,467 Grm. gaben 1,562 Grm. CO_2 = 91,23 p.C. C und 0,370 Grm. H_2O = 8,82 p.C. H.

		Berechnet	Gefunden
C_7	84	91,3	91,23
H_8	8	8,7	8,82
	92	100,0	

Nunmehr wurde auch Aethyloxydnatron (aus ätherischer Lösung gewonnen durch Eintragen von Natrium in Alkohol) mit benzoësaurem Kali erhitzt. In diesem Falle aber war es mehr als in einem der angeführten nöthig, Vorsorge zu tragen, dass der eine Bestandtheil, welcher an und für sich früher schmilzt und sich leichter zersetzt — wie in diesem Falle das Aethyloxydnatron —, nicht zu früh sich der Reaction entzog, zu diesem Zwecke wurden die Salze mit ausgeglühtem Bimstein oder Sand verrieben und dadurch gleichzeitig ein späteres Schmelzen der ganzen Masse erzielt, als auch eine allzustarke Verkohlung vermieden.

Als Hauptproduct der Reaction entstand Athylbenzol $(C_6H_5)(C_2H_5)$ Siedepunkt (134°); die Analyse genügte den von der Formel geforderten Zahlen vollkommen.

In ganz gleicher Weise versuchte ich die Erhitzung von valeriansaurem Kali mit Phenolkali und erhielt der Voraussetzung gemäss Isobutylbenzol (Siedepunkt 160°).

Nachdem so durch hinlänglich genügende Beispiele die Allgemeinheit der Reaction für die einbasischen Säuren und Alkohole resp. Phenole festgestellt worden, bei welchen im positiven Radicale nur Wasserstoff mit Kohlenstoff verbunden ist, schickte ich mich an, auch zu versuchen, ob der Prozess in der nämlichen Weise verlaufe, wenn ein oder mehrere Wasserstoffatome durch Haloide oder die Nitrogruppe vertreten seien.

Die aus Benzoësäure, chlorsaurem Kali und Salzsäure erhaltene Monochlorbenzoësäure wurde an Kalk gebunden; das weniger elektropositive Calcium wirkt voraussichtlich weniger leicht auf den Zerfall des Complexes C_6H_4Cl hin. Es gab aber monochlorbenzoësaurer Kalk mit Phenolkali erhitzt wirklich Monochlordiphenyl vom Schmelzpunkte 89°.

Die Analyse bestätigte die Zusammensetzung, wie sie sich in der Formel $(C_6H_5)(C_6H_4Cl)$ ausspricht.

Ebenso wurde auch von der aus Benzoësäure, Salpeter und Schwefelsäure dargestellten Nitrobenzoësäure das

Kalksalz mit Phenolkali erhitzt und Mononitrodiphenyl gewonnen. Es musste hier besonders viel Sand zugesetzt und mit aller Vorsicht erhitzt werden, weil sonst die Reaction leicht zu heftig ward und sogar zu Explosionen führen konnte. Das übergehende Product ist gelb gefärbt und erstarrt, wenn die Bedingungen zur Bildung von Nitrobenzol möglichst (durch Austrocknen und richtiges Mengenverhältniss der Salze) vermieden werden, sobald es in die abgekühlte Vorlage gelangt. Nachdem das Nitrobenzol abgedunstet worden, versetzt man mit Natronlauge, filtrirt, wäscht die auf dem Filter bleibende dunkelbraunrothe Masse ab, löst sie in möglichst wenig Alkohol auf und fällt mit Wasser aus. Je öfter man die letzte Operation wiederholt, eine um so hellere Farbe gewinnen die sich ausscheidenden Krystallblätter, welche schliesslich der Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen werden. Nachdem noch aus Alkohol umkrystallisirt worden, stellt man über Schwefelsäure und hat dann das Mononitrodiphenyl vollständig rein.

Bei der Analyse gab es folgendes Resultat: Es wurden verbrannt 0,534 Grm. Substanz und gewonnen 1,4158 Grm. CO_2 = 72,31 p.C. C, sowie 0,219 Grm. H_2O = 4,57 p.C. H.

Nach der Formel $C_6H_5 . C_6 \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ NO_2 \end{matrix} \right\}$ berechnen sich die Zahlen wie folgt:

		Berechnet	Gefunden
C_{12}	144	72,36	72,31
H_9	9	4,52	4,57
N	14	7,03	—
O_2	32	16,08	—
	199	100,0	

Aus den nebengestellten gefundenen Zahlen ergiebt sich, dass der analysirte Körper wirklich obige Zusammensetzung hat.

Das Mononitrodiphenyl schmilzt bei 86° und ist wie in Alkohol so auch in Aether leicht löslich. Aus der alkoholischen Lösung mit Wasser ausgefällt bildet es meist die auch dem Diphenyl eigenthümlichen Blättchen. Wird das Lösungsmittel hingegen langsam verdunstet, so gewinnt man den neuen Körper in langen Prismen von weisser,

auch am Lichte nicht in Gelb übergehender Farbe. Sein Geruch ist ein intensiver, aber durchaus angenehmer.

Ich werde aus den anderen substituirten Benzoësäuren in gleicher Weise die entsprechenden substituirten Diphenyle darstellen, sie mit einander vergleichen und über weitere Versuche berichten, welche ich mit dem Mononitrodiphenyl bereits unternommen habe.

Um festzustellen, ob das Haloid, auch wenn es im Alkoholate oder Phenylate den Wasserstoff vertritt, dem Kohlenwasserstoffcomplexe (C_6H_5) verbleibe, band ich Tribromphenol an Kali und unterwarf die gewonnene Verbindung mit essigsaurem Kali der trocknen Destillation.

Das in ziemlich beträchtlicher Menge übergehende Hauptproduct erwies sich als

Tribromtoluol

und stimmte das Resultat der Analyse mit den von der Formel $(C_6H_2Br_3)CH_3$ geforderten Zahlen genau überein.

Es gaben 0,615 Grm. Substanz 1,055 Grm. Ag Br das ist: 73,01 p.C. Br.

		Berechnet	Gefunden
C_7	84	25,531	—
H_5	5	1,52	—
Br_3	240	72,89	73,01
	329	100,0	

Das Tribromtoluol, welches ich noch nirgends beschrieben finde, ist ein in reinem Zustande weisser in kleinen Nadeln krystallisirender Körper. Heisser Alkohol nimmt ihn leicht, Aether wenig in Lösung. Sein Schmelzpunkt liegt bei 150°. Es wird sich daraus mit Leichtigkeit die Tribrombenzoësäure darstellen lassen.

Auch die zweibasischen Säuren wurden auf ihr Verhalten zunächst gegen Phenolkali untersucht. Oxalsaures Salz und Phenolkali musste, wenn die Reaction im analogen Sinne verlief, kohlensaures Salz und Diphenyl geben, entsprechend der Gleichung:

$$(C_6H_5OK)_2 + \begin{Bmatrix} COOK \\ COOK \end{Bmatrix} = (C_6H_5)_2 + 2\,CO_3K_2.$$

Diphenyl entstand wirklich und zwar in solch ansehn-

licher Menge, und so wenig und fast nur durch Phenol verunreinigt, dass es genügte, Natronlauge zu dem Destilate zu setzen, abzufiltriren, die Krystallblätter abzuwaschen und zu trocknen, um reines Diphenyl vom Schmelzpunkte 70,5° zu erhalten.

Durch Erhitzen von bernsteinsaurem Salze und Phenolkali erwartete ich Diphenyl oder sein Isomeres zu erhalten. Doch konnte ich bis dahin — es wurde das Kalksalz der gewöhnlichen Bernsteinsäure in Anwendung gebracht — nur die Bildung von Toluol feststellen, welches bei weitem vorwiegend auftritt.

Die Constitution des sich mit ihm aber nur bei Einhaltung einer mässigen Temperatur in einigermassen fassbaren Mengen bildenden Körpers, welcher nach dem Abdestilliren des Toluols zurückbleibt, ist nur noch nicht klar, und sind weitere Versuche, die ich mir vorbehalte, erforderlich. Er krystallisirt in feinen Nadeln und ist durch einen besonderen Wohlgeruch charakterisirt.

Die Entstehung von Toluol scheint mir darauf hinzudeuten, dass die gewöhnliche Bernsteinsäure eher die Constitution

$$(CH_3)$$
$$(CH) \begin{pmatrix} COOH \\ COOH \end{pmatrix}$$ besitzt, als die welche sie sich in der Formel $\begin{matrix} CH_2\,(COOH) \\ CH_2\,(COOH) \end{matrix}$ ausspricht.

Weiteres Licht hierüber dürfte von der Erkenntniss des zweiten Körpers und krystallinischen Productes zu erwarten sein.

Ich theile andere Versuche, welche von mir schon angestellt worden sind, soweit sie zu gewünschtem Resultate noch nicht führten, heute nicht mit, und behalte mir bis auf Weiteres die Durchführung der Reaction in den angegebenen Richtungen vor.

Die Arbeiten auf diesem Gebiete sind mühsam und die Ausbeuten meist wenig lohnend. Es ist die Hitze, welche zur Zerlegung erforderlich, eine zu hohe und die Auffindung von Bedingungen zur Erzielung reicheren Ertrages nicht leicht.

Zweifellos aber ist die Reaction eine Fundgrube für noch manchen interessanten Körper.

III. Neue Wirkungen des Schwefels.

Es gehören die Versuche, welche auf Sauerstoffentziehung in organischen Verbindungen hinzielen, nicht zu den seltensten unserer Tage. Die mit gesteigerter Temperatur zunehmende Verwandtschaftskraft des Schwefels zum Sauerstoff veranlasste mich zu prüfen, ob nicht beim Erhitzen von benzoësauren Salzen mit Schwefel dieser allen Sauerstoffs sich bemächtigen und danach um so mehr streben würde, wenn der sich bildenden Schwefelsäure sogleich Gelegenheit, sich mit einer Base zu verbinden, gegeben würde. Ein Probeversuch mit benzoësaurem Kali und Schwefel angestellt, welche in äquivalenten Verhältnissen gemischt und erhitzt wurden, bestätigte meine Vermuthung.

Neben Benzol und Benzophenon bildete sich ein Kohlenwasserstoff, welcher sich, als ich ihn vollständig von Schwefel befreit hatte, als Tolan erwies, wie der Schmelzpunkt (60°) und die unten mitgetheilte Analyse ergab.

Da die Ausbeute sich nicht als beträchtlich herausstellte, kam ich auf den Gedanken, ob sich nicht mittelst des Barytsalzes und mit mehr Schwefel günstigere Resultate erzielen lassen würden; der Versuch bestätigte meine Vermuthung vollkommen: Der Uebermacht des Schwefels wich der Sauerstoff schneller und die eigenthümlich elektropolaren Beziehungen, die es bedingen mögen, dass Schwefel und Barium gern nach dem Gleichgewichtszustande streben, welcher unzweifelhaft in dem schwefelsauren Baryt vorhanden ist, haben gewiss auch ihren Antheil an dem geraderen Verlauf der Reaction.

Schliesslich wirkte der sich an der Reaction nicht betheiligende überschüssige Schwefel, wenn er ins Sieden kam, fördernd auf das Uebergehen des sich bildenden Tolans. Dasselbe setzt sich gemengt mit Schwefeltolan in dem Halse des Destillationsgefässes oder in dem Abzugsrohre leicht fest, und muss man durch Erhitzen den Ausgang

immer offen zu halten Obacht haben. Handelte es sich um Versuche im Kleinen, so genügten kleinere Kochfläschchen, auf welche ein im spitzen Winkel gebogenes weites Gasleitungsrohr gesetzt war. Zur Darstellung grösserer Mengen bediente ich mich ausser der schwer schmelzbaren Retorten mit Vorliebe grösserer Kochflaschen, welche auswendig mit Lehm beschlagen waren und so die beträchtliche Hitze eines Kohlenfeuers aushielten.

Das Product der Reaction bestand bei genügend vorhandenem Schwefel aus Tolan, Tolansulfid und mechanisch eingeschlossenem Schwefel. Zur Gewinnung und Reindarstellung des Tolans konnte man verschiedene Wege einschlagen. Zuerst wurde mit Aether aufgenommen, welcher schon den grössten Theil des blos eingeschlossenen Schwefels ungelöst zurücklässt, dann die ätherische Lösung unter Druck im zugeschmolzenen Rohre mit Kupferdrehspähnen erhitzt und schliesslich über galvanisch niedergeschlagenem Blei destillirt und so die letzten Spuren des schwer sich ganz entfernen lassenden Schwefels weggeschafft. Bei meinen letzten Versuchen gab ich einer anderen Reinigungsmethode den Vorzug. Aus fein zerriebenem Kupferoxyde wurde bei nicht zu starker Hitze mittelst Wasserstoff metallisches Kupfer dargestellt. Dasselbe, mit dem festen Destillationsproducte verrieben, bleibt anscheinend unverändert. Plötzlich erwärmt sich die Masse, oft so heftig, dass Verlust an Tolan erfolgt: in wenigen Augenblicken ist die Reaction beendet, das Product unter Bildung von Schwefelkupfer entschwefelt. Man bringt am Besten von vornherein das mit Kupfer verriebene Gemenge in ein Kölbchen, welches man mit einem aufrecht stehenden Kühler verbindet. Nach dem Erkalten giebt man zur vollständigen Umsetzung etwas Aether zu und erhitzt im Wasserbade.

Es bilden sich bei dieser Procedur geringe Mengen von Tolankupfer, welche sich mit hellgrüner Farbe in Aether und Alkohol lösen und durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die Lösung zersetzt werden. Nach dem Verdunsten des Aethers bleibt annähernd reines Tolan. Zur Wegnahme der Spuren flüssiger Producte, welche meist

eine gelbliche Färbung der im vollkommen reinen Zustande schneeweissen Massen bedingen, nimmt man zu wiederholten Malen mit Alkohol auf, lässt krystallisiren, presst die Krystalle ab, trocknet über Schwefelsäure und gewinnt so reines Tolan vom Schmelzpunkt 60°.

Der Analyse unterworfen gaben 0,492 Grm. Substanz 1,7 Grm. CO_2 und 0,252 Grm. H_2O (I) sowie weitere 0,512 Grm. Substanz 1,766 Grm. CO_2 und 0,269 Grm. H_2O (II).

		Berechnet	Gefunden I	Gefunden II
C_{14}	168	94,3	94,25	94,101
H_{10}	10	5,6	5,71	5,82
	178	100,0		

Bei richtig geleiteter Operation betrug die Ausbeute mindestens 90 p.C. der berechneten Menge und dürfte sich deshalb diese Methode mit grossem Vortheil zur Darstellung des interessanten Körpers anwenden lassen. Ihren symbolischen Ausdruck findet dieselbe in der Gleichung:

$$(C_6H_5COO)_2Ba + S = (C_6H_5C)_2 + SO_4Ba,$$

Durch Behandlung von essigsaurem Baryt mit Schwefel erhielt ich als Destillationsproduct in den gut gekühlten Vorlagen ein Oel von widerlich scharfem Geruch. Stehen gelassen erstarrte es zum grossen Theil, und man konnte unter dem Mikroskope deutlich die rhombischen Krystalle des Schwefels von den sie einschliessenden feinen Nadeln der Schwefelverbindung des Kohlenwasserstoffs C_4H_6 unterscheiden. Beträchtlich war die Ausbeute leider nicht. Ich trennte zur Weiterverarbeitung Krystalle und Oel von mitentstandenem Aceton durch Wasser, und entschwefelte dann die Masse in zugeschmolzenen Röhren mittelst fein zertheilten Bleis oder Kupfers. Nach dem Erhitzen im Oelbade auf ungefähr 100° wurden die Röhren in Kältemischung gestellt, geöffnet und darauf allmählich erwärmt. Es ging bei 20° der grösste Theil des Endproductes über, welcher der Analyse unterworfen Zahlen ergab, die genau mit den von der Formel $(C_2H_3)_2$ geforderten übereinstimmen.

Es wurden gewonnen aus 0,345 Grm. Substanz 1,121 Grm. CO_2 und 0,350 Grm. H_2O. Das ist 88,81 p.C. C und 11,30 p.C. H.

		Berechnet	Gefunden
C_4	48	88,9	88,81
H_6	3	11,1	11,30
	54	100,0.	

Vollkommen rein stellt der Kohlenwasserstoff ein leichtes Oel dar, welches durch einen ungemein scharfen lange anhaftenden aber nicht unangenehmen Geruch ausgezeichnet ist. Ob das bereits bekannte Crotonylen identisch oder isomer mit der auf diesem Wege gewonnenen Verbindung ist, welche den Namen Divinyl nicht mit Unrecht tragen dürfte, werden weitere Versuche ergeben. Zunächst ist meine Absicht, das Divinyl unmittelbar mit Cyan zu verbinden. Vorläufige Versuche geben Hoffnung, dass es gelinge.

Schon lange ist es mein Bestreben, das Vinylcyanür darzustellen, um vor Allem leicht zur Acrylsäure zu kommen. Versuche, welche ich früher mit Vinylbromür und Cyankalium angestellt, hatten nicht den gewünschten Erfolg.

Nachdem ich nun aus den Salzen der Carbonsäuren mittelst Schwefel oder mittelst Schwefelverbindungen wie Schwefelbarium, Schwefelblei (denn auch hiermit stellte ich Versuche an), Tolan und Divinyl gewonnen hatte, kam ich auf den Gedanken, ob nicht durch Erhitzen der nämlichen Salze mit Rhodanverbindungen sich schwefelsaure Salze einerseits und Cyanverbindungen der Kohlenwasserstoffe andererseits bilden möchten, und zwar, da zu einem Aneinanderlagern zweier mit Cyan verbundener Radicale weniger Grund vorhanden sei, als bei der Entstehung des Tolans aus Benzoësäure, ob vielleicht aus Benzoësäure das Cyanür C_6H_5C — CN, aus Essigsäure aber Vinylcyanür entständen.

Ich stellte die Versuche zunächst mit benzoësauren, dann mit essigsauren Salzen und Rhodanverbindungen an,

und zwar bediente ich mich ebensowohl der Baryt- als auch der Bleisalze, weil das Resultat ziemlich das nämliche blieb.

A. Benzoësaurer Baryt und Rhodanbarium gaben erhitzt ein Destillat, welches zum Theil bereits in der Vorlage erstarrte, das ausserdem sehr stark nach Cyan roch und keinen Schwefel enthielt. Es sei hervorgehoben, dass bei allen Versuchen ein Ueberschuss von der Rhodanverbindung genommen wurde. Bei eingehender Untersuchung erwies sich das Uebergegangene als ein Gemenge von wesentlich drei Körpern, von Benzonitril, Tolan und fremdem Cyankohlenwasserstoff. Der letztere aber war wiederum ein Gemenge von einem flüssigen und festen Körper, die von einander zu trennen ebenso schwierig erschien wie das von ihnen eingeschlossen gehaltene Tolan abzuscheiden. Mittelst Alkohol und Aether, in welchen das Tolan leichter als namentlich die feste Cyanverbindung löslich ist, gelingt die Trennung nur theilweise. Wenn ich das Benzonitril abdestilliren und durch fractionirte Destillation das flüssige Cyanid zu fassen suchen wollte, so blieb das Thermometer nirgends constant, und wie der immer von Neuem auftretende Geruch nach Cyan und Blausänre andeutete, trat in der Hitze Zersetzung ein. Im Destillationsrückstand konnte man dann, wenn er erkaltet war, deutlich die zweierlei Krystallisationen von Tolan und der Cyanverbindung mittelst des Mikroskopes wie schon mit blosen Augen erkennen.

Das flüssige nach dem Benzonitril übergegangene Product wurde, da Verbrennungen constante Zahlen nicht gaben, zur Erkenntniss seiner Constitution mit Kalilauge längere Zeit behandelt. Es trat beträchtliche Ammoniakentwickelung ein und nach dem Zersetzen mit Schwefelsäure zog Aether einen Körper aus, welcher beim Verdunsten des Lösungsmittels in kleinen aber ungemein glänzenden Krystallnadeln anschoss. Nach dem Trocknen über Schwefelsäure wurde er der Analyse unterworfen und gab Zahlen, welche es unzweifelhaft erscheinen lassen, dass

die gebildete Säure entstanden ist aus dem Cyanür, welches zur Benzoësäure in demselben Verhältniss steht wie das Vinylcyanür zur Essigsäure, und dass ihre Constitution in folgender Formel ihren symbolischen Ausdruck findet: C_6H_5 C COOH.

Es wurden verbrannt 0,382 Grm. Säure und erhalten 1,003 Grm. CO_2 sowie 0,157 Grm. H_2O. Das ist 71,61 p.C. und 4,59 p.C. H. Zum anderen Mal 0,501 Grm. Substanz und daraus erhalten 1,315 Grm. CO_2 und 0,207 Grm. H_2O = 71,59 p.C. C, 4,60 p.C. H.

		berechnet	gefunden	
			I.	II.
C_8	96	71,64	71,61	71,59
H_6	6	4,48	4,59	4,60
O_2	32	23,9	—	—
	134	100,0.		

Die neue Säure, welcher ich den Namen Benzacrylsäure geben möchte, besitzt weit stärkere sauere Eigenschaften als die Benzoësäure, ist aber weniger beständig und sublimationsfähig. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 101°

Eine Säure, welche ich aus dem festen tolanhaltigen Cyanproduct mittelst Kalilauge erhielt (hierbei blieb das Tolan unverändert zurück), habe ich bis dahin noch nicht vollständig reinigen können. In ihren Eigenschaften scheint sie aber im Wesentlichen mit einer Säure übereinzustimmen, welche durch Zersetzung eines mittels Einleiten von Cyangas in alkoholisches Tolan gewonnenen Cyanproductes entstand. Das Cyan wird von der Lösung in Menge aufgenommen, ohne dass eine Veränderung einzutreten scheint. Erst allmählich beim Stehenlassen und vollends nach 24 Stunden färbt sich die Lösung braunroth und wirre Krystallnadeln scheiden sich aus. Sie scheinen wesentlich dasselbe Cyanproduct vorzustellen, welches aus benzoësaurem und Rhodansalz gewonnen wurde, doch erschwert auch hier das nicht sehr verschiedene Verhalten des Tolans zu Lösungsmitteln die vollständige Isolirung. Durch Ueberleiten von Tolan über erhitztes Cyanquecksilber oder Cyansilber scheinen, wie ein vorläufiger Versuch ergeben hat

die beiden Cyankohlenwasserstoffe — sowohl der flüssige als der feste — zu entstehen:

$$C_7H_5CN \text{ und wahrscheinlich } C_{14}H_{10}(CN)_2.$$

B. Die Einwirkung von Rhodanblei auf essigsaures Blei verläuft vollkommen ähnlich der auf benzoësaures Salz. Es entstehen Acetonitril, Divinyl und ohngefähr 50 p.C. neuer Cyanverbindungen, welche der Destillation unterworfen, von 90° an aber leider unter theilweiser Zersetzung übergehen.

Das zuerst aufgefangene Product — ein in Wasser unlösliches Oel — gab mit Natronlauge behandelt unter Entweichen von Ammoniak acrylsaures Natron, wie durch Umsetzung in das wohl charakterisirte Silbersalz bewiesen wurde.

0,591 Grm. Silbersalz gaben 0,473 Grm. AgCl. Da ist 60,4 p.C. Ag

		berechnet	gefunden
C_3	36	20,11	—
H_3	3	1,67	—
O_2	32	17,8	—
Ag	108	60,33	60,4
	179	100,0.	

Es soll meine nächste Aufgabe sein, durch weitere Versuche eine Reaction zu stützen, mittelst welcher es gelingt, auf einfachem Wege aus einer Säure die um ein Kohlenstoffatom reichere darzustellen.

Die oben mitgetheilten Arbeiten wurden im chemischen Laboratorium der Universität Leipzig ausgeführt, und wenn ich nicht schliesse, ohne gern der reichen Hilfsmitel zu gedenken, welche mein hochverehrter Lehrer, Herr Professor Kolbe, mir jederzeit zur Verfügung stellte, so weiss ich sehr wohl, dass dies das Geringste ist, was ich ihm zu danken habe.

Ueber Cyankohlensäureäther;

von

A. Weddige.

(Vorläufige Mittheilung.)

Der Cyankohlensäureäther, dessen Darstellung aus Chlorkohlensäureäther und Cyankalium von Wilm & Wischin (Ann. Chem. Pharm. **147**, 153) vergeblich versucht ist, entsteht leicht durch Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid auf Oxamäthan. Zur Darstellung erhitzt man am besten ein Gemenge von 3 Theilen Phosphorsäureanhydrid und 2 Theilen Oxamäthan aus kleinen Retorten, und fängt das übergehende Product in einer mit Eis gekühlten Vorlage auf. Das Destillat wird zur Entfernung des unzersetzt übergegangenen Oxamäthans mit Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und fractionirt destillirt. Nach zweimaliger Destillation erhält man fast das ganze Product als eine bei 115—116° übergehende Flüssigkeit, welche nach Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Stickstoff-Bestimmung genau die Formel des Cyankohlensäureäthers $\begin{matrix} CN \\ | \\ COOC_2H_5 \end{matrix}$ besitzt. Derselbe ist eine wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit, von 115—116° Siedepunkt, er lässt sich unzersetzt destilliren und besitzt einen ätherischen, aber zugleich stechenden Geruch. In Wasser ist er fast unlöslich; bleibt er jedoch längere Zeit mit demselben in Berührung, so zersetzt er sich unter Bildung von Blausäure, Kohlensäure und Alkohol.

$$CN\,COO\,C_2H_5 + H_2O = CNH + CO_2 + C_2H_5OH.$$

Wird der Aether mit einer alkoholischen Ammoniaklösung behandelt, so erhitzt sich das Gemisch ziemlich stark, und beim Abdunsten des Alkohols erhält man einen

in langen Prismen krystallisirenden Körper, den ich nach seiner Entstehung für das Amid der Cyankohlensäure halte. Ueber diese interessante Substanz und andere Derivate des Cyankohlensäureäthers, deren Untersuchung ich mir vorbehalte, werde ich später in einer ausführlichen Mittheilung berichten.

Leipzig, im August 1872. Kolbe's Laboratorium.

Ueber eine Methode zur quantitativen Bestimmung des Asparagins;

von

Dr. **Robert Sachsse.**

Das Asparagin findet sich in sehr vielen Pflanzenfamilien. In reichlicher Menge tritt es namentlich auf bei der Keimung der Papilionaceen als Spaltungsproduct der Eiweisskörper. Die Verhältnisse, unter welchen es sich hierbei bildet, und die Rolle, welche es spielt, sind noch neuerdings Gegenstände der Discussion gewesen. Piria und noch kürzlich Cossa[1]) konnten aus am Licht gewachsenen Wicken ebensoviel oder noch mehr Asparagin darstellen, wie aus etiolirten, während Pasteur in grünen, am Licht gewachsenen Wickenpflanzen kein Asparagin aufzufinden vermochte. Nach Pfeffer[2]) ist das Licht ohne allen Einfluss auf die Bildung des Asparagins, wohl aber spielt dasselbe bei der Regeneration des Asparagins zu Eiweissstoffen eine wenn auch nur mittelbare Rolle. Der Zweck der folgenden Abhandlung ist es nun, ein Verfahren anzugeben, durch welche sich diese und ähnliche Fragen

[1]) Landwirthsch. Versuchs-Stat. 15, 182.
[2]) Bot. Zeitung. 1872. 300.

mit mehr Sicherheit werden entscheiden lassen, als dies bisher der Fall war.

Das zu den Versuchen angewandte krystallisirte Asparagin enthielt:

	I.	II.	Berechnet
N	18,60	18,65	18,66
H_2O	11,96	12,04	12,00.

Es war also chemisch rein.

Das Verfahren zur quantitativen Bestimmung des Asparagins, welches ich im Folgenden näher beschreiben werde, beruht auf der bekannten Thatsache, dass Asparagin bei längerem Kochen mit Salzsäure in Ammoniak und Asparaginsäure zerlegt, und dass letztere, ebenso wie das Asparagin selbst, bei gewöhnlicher Temperatur von bromirter Natronlauge nicht angegriffen wird. Wendet man also auf eine mit Salzsäure gekochte Asparaginlösung die Methode von Knop[1]) an, so entwickelt sich nur der Stickstoff des entstandenen Ammoniaks. Es entsprechen also 14 Gewichtstheile des frei gewordenen Stickstoffs 132 Gewichtstheilen wasserfreien Asparagins.

Zur Prüfung des Verfahrens habe ich zunächst eine Reihe von Versuchen mit reinem wasserfreien Asparagin[2]) angestellt, deren Resultate in der ersten Tabelle aufgeführt sind. Es bedeuten 1. die zum Versuch angewandten Mengen wasserfreien Asparagins. Dieselben wurden in 100 Cc. Wasser gelöst und mit 10 Cc. gewöhnlicher Salzsäure 12 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht. Beim Schütteln mit der genau nach Knop's Vorschrift frisch bereiteten Bromlauge wurden daraus die unter 2. aufgeführten Mengen Stickgas von den unter 3 stehenden Temperaturen erhalten. Unter 4. stehen die durch Reduction auf 0° erhaltenen Volumina, unter 5. und 6. die daraus berechneten Gewichtsmengen Stickgas und Asparagin.

[1]) Vgl. Chem. Centralbl. 1860. 244 u. Zeitschr. f. analyt. Chem. 9, 225.

[2]) Die beiden ersten Versuche dieser Tabelle sind mit wasserhaltigem Asparagin $C_4H_8N_2O_3 + H_2O$ angestellt. Es entsprechen also 14 N 150 Asparagin.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
1.	0,3030	23,8	12⁰	22,8	0,0286	0,3064
2.	0,3030	23,1	10⁰	22,3	0,0280	0,3000
3.	0,0445	3,6	14⁰	3,42	0,0043	0,0405
4.	0,0545	4,7	14⁰	4,47	0,0056	0,0528
5.	0,0330	2,5	13⁰	2,38	0,0030	0,0283
6.	0,0420	3,1	14⁰	2,94	0,0037	0,0350
7.	0,0643	5,8	15⁰	5,49	0,0069	0,0650
8.	0,0993	9,3	15⁰	8,81	0,0110	0,1037
9.	0,0370	2,9	11⁰	2,78	0,0035	0,0330.

Ein Vergleich der Zahlen von Columne 1 und 6 zeigt, dass man Asparagin in wässerigen Lösungen genau bestimmen kann, so genau, wie man es bei dem Grundfehler, der der Methode anhaftet, dass man nämlich jeden Versuchsfehler nahezu mit 10 multiplicirt, indem man von 14 auf 132 umrechnet, irgendwie erwarten kann. Hiermit ist indess die Aufgabe noch nicht zur Hälfte gelöst. Es fragt sich, ist es möglich, Asparagin aus Pflanzentheilen quantitativ zu extrahiren und auch unter so ungünstigen Umständen genau zu bestimmen. Zur Entscheidung dieser Frage wählte ich fein gepulverte Erbsen und mischte diese mit wechselnden Mengen wasserfreien abgewogenen Asparagins. Nach dem, was überhaupt darüber bekannt ist, scheinen die Leguminosen im günstigsten Fall etwa bis zu 2,5 p.C. Asparagin enthalten zu können. Piria[1]) gewann aus 10 Kilogrm. etiolirten Wicken 240 Grm. rohes und daraus 150 Grm. reines Asparagin. Dieses Verhältniss habe ich als Maximum angenommen. Ich mischte 10 Grm. fein gepulverte Erbsen mit wasserfreiem Asparagin, dessen Menge bei den verschiedenen Versuchen zwischen 0,05 und 0,25 Grm. variirte. Auf diese Weise erhielt ich Gemische von 0,5—2,5 p.C. Asparagingehalt, aus denen dieser behufs quantitativer Bestimmung zunächst extrahirt werden musste.

Eine wässerige Lösung von Asparagin hält sich bekanntlich unverändert lange Zeit, sobald sie nicht mit anderen Stoffen verunreinigt ist. Eine solche, die gleich-

---

[1]) Compt. rend. 16. Sept. 1844 u. Ann. ch. phys. [3] 22, 160.

zeitig Pflanzensaft, also auch eiweissartige Stoffe enthält, geht bald in Gährung über, wobei sich bernsteinsaures Ammoniak bildet, der sämmtliche Stickstoff des Asparagins also in eine durch bromirte Lauge direct angreifbare Form übergeführt wird. Will man also das eben beschriebene Verfahren benutzen, um Asparagin in Pflanzentheilen zu bestimmen, so ist zunächst die Bedingung zu erfüllen, dass die Extraction der Pflanzen sehr rasch vor sich geht. Wäre das Asparagin in reinem Alkohol sehr leicht löslich, so würde man sich am besten dieses Mittels bedienen, um das Erstere aus Pflanzen auszuziehen. Dies ist jedoch nicht der Fall. Man ist somit unbedingt auf die Beihülfe des Wassers zum Extrahiren angewiesen. Indess ist es leider nur zu bekannt, wie schwierig es ist, gewisse Pflanzentheile, wie junge Keimpflanzen, aus stärkemehlhaltigen Samen, die man behufs ihrer Extraction mit Wasser ausgekocht hat, von der Flüssigkeit schnell zu trennen. Etwas beschleunigen kann man die Operation, wenn man statt reinen Wassers ein Gemisch von gleichen Volumtheilen Wasser und gewöhnlichen Alkohol anwendet. In einem solchen ist, wie bekannt, Asparagin namentlich in der Wärme noch leicht löslich. Aber auch in diesem Falle geht das Filtriren, selbst unter Beihülfe der Luftpumpe, noch langsam genug von statten und misslingt häufig ganz. In folgender Weise gelangt man aber rasch zum Ziele.

Man kocht die oben erwähnten Mengen gepulverter Erbsen mit 200 Cc. einer Mischung gleicher Volumtheile Wasser und gewöhnlichen Alkohol $^1/_4$ Stunde am Rückflusskühler aus. Man nimmt dann vom Feuer herunter und mischt noch heiss mit 5 Cc. einer kalt gesättigten alkoholischen Quecksilberchloridlösung, die man mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt hat. Man schüttelt die Flüssigkeit tüchtig durch und filtrirt dann ohne Weiteres durch ein ziemlich grosses Faltenfilter. Die Flüssigkeit läuft anfangs zwar etwas trübe[1]), nach einiger Zeit voll-

[1]) Filtrirt man erst nach dem vollständigen Erkalten der Flüssigkeit, so läuft dieselbe allerdings etwas langsamer aber vollständig klar ab. Man erhält in diesem Fall in $^3/_4$ Stunde etwa 250 Cc. Filtrat.

ständig klar und sehr rasch durch. Nachdem Alles abgelaufen ist, wäscht man den Niederschlag, den man soviel wie möglich mit auf das Filter gebracht hat, mit nochmals 200 Cc. einer gleichen in der Spritzflasche erhitzten Mischung von Alkohol und Wasser, dann noch 3—4 Mal mit reinem kalten Wasser aus. Man erhält so etwa 500—550 Cc. Filtrat und Waschwasser, das bei den bei meinen Controlversuchen mit Erbsen eingehaltenen Verhältnissen zur Extraction vollkommen ausreichend war.

Die günstigen Wirkungen, welche der Zusatz des Quecksilberchlorids auf den Verlauf des Filtrirens ausübt, beruhen jedenfalls darauf, dass dasselbe die beim Kochen mit in Lösung gegangenen schleimigen Proteïnstoffe herausfällt. Der Einfluss des Quecksilberchlorids unterstützt also nicht allein die Operation des Filtrirens, er entfernt auch aus dem Filtrat eine grosse Menge stickstoffhaltiger Stoffe, deren Gegenwart für das Fernere nur schädlich sein kann. Andererseits bildet das Asparagin mit Quecksilberchlorid eine Verbindung, die durch Eindunsten der vermischten Lösung erhalten werden kann, Quecksilberchlorid ist also zunächst ohne allen schädlichen Einfluss auf Asparagin.

Ein derartiger schädlicher Einfluss tritt allerdings bei den späteren Operationen auf, kann aber leicht beseitigt werden. Zur Ueberführung des im Auszug befindlichen Asparagins in Ammoniak und Asparaginsäure ist es nun nöthig, mit Salzsäure zu kochen. Wollte man dies ausführen, ohne vorher das Quecksilber beseitigt zu haben, so würde man, wie ich mich vielfach überzeugt habe, ganz unrichtige Zahlen erhalten, weil das Asparagin bei längerem Kochen mit Quecksilberchlorid in saurer Lösung zerstört wird. Man verfährt daher folgendermassen: Man dunstet zunächst die 500—550 Cc. Extract auf dem Wasserbade in einer Schaale ein, und zwar beginnt man passend mit dem Eindampfen, sobald nur die ersten Portionen der Flüssigkeit vom Filter abgelaufen sind. Auf diese Weise erfordert Filtriren und Abdampfen bei den früher angegebenen Gewichtsmengen nicht länger als 5—6 Stunden. Den Verdampfungsrückstand löst man, soweit er sich lösen

will, in möglichst wenig reinem Wasser, und bringt schliesslich Alles, das Gelöste und Ungelöste, in ein Becherglas, wobei man darauf achtet, dass das Volumen der Flüssigkeit 50 Cc. nicht wesentlich übersteigt. Man leitet nun einen raschen Strom Schwefelwasserstoff ein, bis die Flüssigkeit danach riecht, filtrirt dann sofort durch ein kleines Faltenfilter den Niederschlag vom Schwefelquecksilber ab und wäscht denselben mit reinem heissen Wasser aus. Filtrat und Waschwasser lasse man nicht mehr als etwa 110—120 Cc. betragen. Auch diese Operation geht sehr rasch von statten, so dass man nach etwa 7 Stunden die Flüssigkeit bis zum Kochen mit Salzsäure fertig hat.

Ich zweifle nicht daran, dass das eben beschriebene Extractionsverfahren auch bei allen anderen Pflanzentheilen mit gleich günstigem Erfolg angewandt werden kann.

Erbsenpulver, mit welchem ich operirte, ist wenigstens, da es eine an Stärkemehl und Eiweiss reiche Substanz ist, als ein möglichst ungünstiger Fall anzusehen.

Es muss indess noch eine andere Bedingung erfüllt sein, wenn man nach dem bis jetzt beschriebenen Verfahren genaue Resultate erhalten will. Der betreffende Pflanzentheil darf nämlich ausserdem keine lösliche Substanz erhalten, welche beim Schütteln mit bromirter Lauge für sich Stickgas entwickelt, oder man muss im Stande sein, die aus dieser Quelle stammenden Stickstoffmengen genau bestimmen zu können, um sie in Abzug zu bringen.

Die folgenden Versuche zeigen nun, dass Erbsen in der That eine derartige Substanz enthalten. Ich extrahirte Erbsenpulver ohne Asparaginzusatz ganz wie oben angegeben, fällte mit Schwefelwasserstoff und schüttelte das etwa 100—120 Cc. betragende Filtrat vom Schwefelwasserstoffniederschlag direct, ohne es mit Salzsäure zu kochen, nachdem es mit etwas reiner Kalilauge alkalisch gemacht worden war, mit bromirter Lauge. Die erhaltenen Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt, zu deren Verständniss bemerkt werden mag, dass in allen Fällen 10 Grm. Erbsenpulver zum Versuch dienten, und dass die Columnen 1—4 die gefundenen Stickstoffvolumina,

die zugehörigen Temperaturen, die reducirten Volumina und die daraus berechneten Gewichte des Stickstoffes bedeuten:

	1.	2.	3.	4.
1.	3,0	15°	2,84	0,0036
2.	3,8	21°	3,52	0,0044
3.	2,8	17°	2,63	0,0033
4.	3,0	20°	2,79	0,0035
			Mittel	0,0037.

Asparagin ist in Erbsen nicht enthalten. Man erhält nämlich bei Anwendung reinen Erbsenpulvers gerade so viel Stickstoff, wenn man, ohne mit Salzsäure zu kochen, mit Bromlauge schüttelt, als wenn man vor dem Schütteln mit Salzsäure kocht, wie folgender Versuch lehrt, bei welchem wiederum 10 Grm. Erbsen angewandt wurden, die übrigen Zahlen aber in derselben Reihenfolge aufgeführt sind, wie in der vorangehenden Tabelle.

3,4 21° 3,15 0,0039.

Welcher Art die Stickstoffverbindungen sind, welche sich in dieser Weise verhalten, lasse ich einstweilen dahingestellt. Es fragt sich nun, ist man sicher, dass man den aus dieser unbekannten Quelle stammenden Stickstoff nicht mit jenem aus Asparagin verwechselt. Bedenkt man die Reihe von Operationen, welche man bei der Extraction des Asparagins vornehmen muss, das Auskochen, Vermischen mit $HgCl_2$, Eindampfen, Einleiten von H_2S etc., so liegt die Befürchtung nahe, es könnte sich unter diesen Einflüssen etwas von dem in den Extract übergegangenen Asparagin bereits in Ammoniak und Asparaginsäure zersetzen. Man würde dann beim Schütteln mit Bromlauge ohne vorheriges Kochen mit Salzsäure auch den Stickstoff dieses Ammoniaks mit erhalten, also dem Resultat des Hauptversuches mehr Stickstoff abziehen, als nothwendig wäre. Mit anderen Worten, es liegt die Aufgabe vor, nachzuweisen, dass Erbsen mit Asparagin vermischt alle die im Vorhergehenden beschriebenen Operationen, mit Ausnahme natürlich des Kochens mit Salzsäure, durchmachen können, ohne dass eine Veränderung des Aspara-

gins zu bemerken wäre. Ich habe daher eine Reihe von Versuchen angestellt, bei welchen zu 10 Grm. Erbsen wechselnde Mengen Asparagin hinzugemischt wurden. Dann wurde wie gewöhnlich verfahren und der ohne vorgängiges Kochen mit Salzsäure durch Schütteln mit bromirter Lauge entwickelte Stickstoff bestimmt. Die Resultate dieser Versuchsreihe sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Die erste Columne derselben enthält die Asparaginmengen, welche zu 10 Grm. Erbsen hinzugemischt wurden, Columne 2—5 enthält die beobachteten Gasvolumina, Temperaturen, reducirten Volumina und die daraus berechneten Gewichte des entwickelten Stickstoffs.

	1.	2.	3.	4.	5.
1.	0,0775	3,3	18°	3,09	0,0038
2.	0,0895	3,7	17°	3,48	0,0044
3.	0,2470	3,5	17°	3,29	0,0041
4.	0,1630	4,0	19°	3,74	0,0045
				Mittel	0,0043.

Dieses Mittel von 0,0042 Grm. Stickgas, die aus asparaginhaltigem Samen entwickelt werden, ist, wie man sieht, allerdings etwas höher als das 0,0037 Grm. Stickstoff betragende Mittel aus den vier Versuchen der zweiten Tabelle, bei welchen vollständig asparaginfreier Same angewandt wurde. Es zeigt also der Vergleich beider Tabellen, dass in der That durch die vorbereitenden Operationen eine geringe Menge von Asparagin bereits Ammoniak abgegeben hat. Diese Menge, die also durch die Differenz beider Mittel von 0,0005 Grm. Stickstoff ausgedrückt wird, ist indess so unbedeutend, dass ich sie vernachlässigen zu dürfen geglaubt habe.

Ich gehe nun zur Mittheilung der eigentlichen Controlleversuche über. Bezüglich der Herstellung der zwischen 0,5—2,5 p.C. Asparagingehalt schwankenden Probemischungen habe ich das Erforderliche schon früher mitgetheilt, ebenso verweise ich betreffs des Auskochens, Abdampfens etc. auf das bereits Gesagte. Nach dem Abfiltriren und Auswaschen des Schwefelquecksilbers wird

die Flüssigkeit, die bei keinem Versuch 120 Cc. circa überstieg, mit 10 Cc. Salzsäure versetzt und am Rückflusskühler gekocht. Bei den früheren in der ersten Tabelle mitgetheilten Versuchen mit reinem Asparagin habe ich, wie bemerkt, 12 Stunden lang gekocht. Es hat sich indess herausgestellt, dass dieses lange fortgesetzte Kochen keineswegs nothwendig, ja dass es sogar schädlich ist, sobald man es nicht mit reinen Asparaginlösungen, sondern mit durch andere organische Stoffe verunreinigten Lösungen zu thun hat. In diesem Falle erhält man durch zu lange fortgesetztes Kochen mehr Stickstoff, als man erhalten sollte. In der unten folgenden Tabelle sind die mit einem * bezeichneten Versuche 3 Stunden, die anderen nur 1—1,25 Stunde mit 10 Cc. Salzsäure gekocht worden. Man wird bemerken, dass alle Versuche der ersten Klasse einen nicht ganz unbeträchtlichen Ueberschuss an Asparagin über die angewandte Menge ergaben, während die nur eine Stunde lang gekochten entweder zu wenig oder höchstens einen verschwindend kleinen Ueberschuss ergaben. Als Vorschrift ist daher einstündiges Kochen der Lösung mit 10 Cc. Salzsäure zu geben. Man lässt hierauf vollständig vor ammoniakalischen Dünsten geschützt erkalten, schüttet die Flüssigkeit in das Zersetzungsgefäss[1]) und übersättigt schwach mit Kalilösung. In das innere von Knop als Einsatz bezeichnete Gefäss kommt die bromirte frisch bereitete Natronlauge. Dasselbe fasste bei meinen Versuchen etwa 25 Cc. Da durch das Uebersättigen mit Kali eine allerdings ganz schwache Erwärmung der Flüssigkeit eintritt, so lasse man sehr gut erkalten und überzeuge sich, nachdem man das Zersetzungsgefäss mit dem Azotometer verbunden hat, sorgfältig, dass kein Zurücksteigen der Flüssigkeitssäule in demselben mehr stattfindet. Ich habe mich bei den sämmtlichen nun folgenden Versuchen überzeugt, dass die Menge der angewandten bromirten Lauge zur Zersetzung mehr als hinreichend war. Nach vollständiger Beendigung des Versuches entwickelte

---

[1]) Wegen dieser Bezeichnungen vgl. Knop Analyt. Zeitschr. **9**, 225.

nämlich die im Zersetzungsgefäss befindliche Flüssigkeit mit Salmiaklösung versetzt ganz unzweifelhaft Stickstoff.

Die Zahlen in der folgenden Tabelle bedeuten: 1) die zum Versuch angewandten und zu 10 Grm. Erbsenpulver hinzugemischten Mengen Asparagin; 2, 3, 4 und 5 die beobachteten Volumina, Temperaturen, reducirten Volumina und die Gewichte des entwickelten Stickgases. Von diesen Gewichten habe ich das Mittel von Tabelle 2 von 0,0037 Grm. N als im Samen befindlich und nicht zu Asparagin gehörig abgezogen. Hierdurch entstehen die Zahlen der Columne 6, die auf Asparagin unter Columne 7 umgerechnet sind. Ein Vergleich zwischen Columne 1 und 7 zeigt in den meisten Fällen eine vollkommen genügende Uebereinstimmung.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
1.*	0,0972	12,1	15°	11,46	0,0144	0,0107	0,1009
2.	0,0485	7,5	14°	7,13	0,0089	0,0052	0,0483
3.*	0,0930	12,6	20°	11,73	0,0147	0,0110	0,1037
4.*	0,2235	26,0	23°	23,97	0,0301	0,0264	0,2489
5.*	0,2445	27,3	23°	25,17	0,0316	0,0279	0,2630
6.	0,2252	21,8	21°	20,24	0,0254	0,0217	0,2046
7.	0,1195	13,6	20°	12,67	0,0159	0,0122	0,1150
8.	0,1973	20,7	24°	19,02	0,0239	0,0202	0,1905
9.	0,0633	9,0	25°	8,24	0,0104	0,0067	0,0631
10.[1]	0,0930	11,8	24°	10,84	0,0136	0,0099	0,0933.

Eine derartige Bestimmung lässt sich von Anfang bis Ende in höchstens 12 Stunden ausführen. Ich werde mich im nächsten Sommer damit beschäftigen, die Entstehung und Wanderung des Asparagins bei der Keimung der Leguminosen zu studiren.

---

[1]) Diese Bestimmung wurde im hiesigen agriculturchem. Laborat. von Herrn. Dr. Laskowsky ausgeführt.

Ueber die Einwirkung des vom Palladium absorbirten Wasserstoffes auf einige organische Verbindungen;

von

Dr. **Michael Saytzeff.**

Im Jahre 1866 beobachtete Graham die merkwürdige Eigenschaft des Palladiums, grosse Quantitäten Wasserstoff zu absorbiren. Durch Untersuchung der Eigenschaften und zwar vorzüglich der Leitungsfähigkeit für Wärme und Elektricität und des magnetischen Verhaltens des mit Wasserstoff gesättigten Palladiums gelangte Graham zu dem Resultate, dass das Wasserstoffgas sich den metallischen Elementen anreihe und dass die metallische Natur ganz besonders scharf bei diesem verdichteten Wasserstoff hervortrete. Diesen von Palladium condensirten Wasserstoff nannte Graham zum Unterschiede von dem gewöhnlichen Wasserstoffgas Hydrogenium. Dem Scharfblicke Graham's ist aber auch die grössere chemische Leistungsfähigkeit des vom Palladium absorbirten Wasserstoffes, gegenüber dem freien, nicht entgangen. Es sei mir erlaubt, mich hier seiner eigenen Worte zu bedienen: „Der in Palladium-Schwamm oder Palladium-Folie condensirte Wasserstoff zeigt sich mit gesteigerten chemischen Verwandtschaften begabt. Als solches Palladium in verdünnten Lösungen der folgenden Substanzen 24 Stunden lang im Dunkeln bei gewöhnlicher Temperatur sich befand, war die Wirkung des eingeschlossenen Wasserstoffes zu beobachten. Eisenoxydsalze wurden zu Eisenoxydulsalzen, Ferridcyankalium zu Ferrocyankalium, in Wasser absorbirtes Chlor zu Chlorwasserstoff, in Wasser gelöstes Jod zu Jodwasserstoff.“ [1])

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. Suppl. 5, 57.

Nach Graham hat auch Böttcher die Umwandlung des rothen Blutlaugensalzes in gelbes durch Palladiumwasserstoff beobachtet.[1])

Später hat sich meines Wissens kein Chemiker weiter mit der Erforschung der chemischen Wirkungen des Palladiumwasserstoffs beschäftigt, woran vielleicht der hohe Preis und die Seltenheit jenes Metalles die Hauptschuld trägt. Durch die Güte meines hochverehrten Lehrers, Herrn Prof. Kolbe, erhielt ich einige Gramme metallischen Palladiums zu freier Disposition und beschloss auf seine Anregung, eine Anzahl organischer Verbindungen auf ihr Verhalten gegen Palladiumwasserstoff zu studiren.

Die in dieser Richtung angestellten Versuche wurden mannigfach variirt. So habe ich bald die mit Palladiummohr innig vermengten trocknen Substanzen im Strome von Wasserstoff erwärmt, bald die Dämpfe der flüchtigen Substanzen über mit Wasserstoff gesättigten Palladiummohr geleitet, bald habe ich in wässerige oder alkoholische Lösungen der Substanzen Palladiumplatten eingesenkt, welche zuvor mit Wasserstoff beladen waren in der Art, dass sie als negative Elektroden in einer galvanischen Kette dienten. Von den so behandelten Verbindungen nenne ich zunächst Essigsäure, Benzoësäure, Diglycolsäure, Milchsäure, Oxalsäureaether, Phenol und Trinitrophenol. — Die beiden erst genannten Säuren hoffte ich in die zugehörenden Aldehyde oder gar Alkohole umwandeln zu können, die Diglycolsäure in Essigsäure, die Milchsäure zu Propionsäure, die Oxalsäure zu Glycolsäure oder Essigsäure, das Phenol zu Benzol zu reduciren.

Alle diese und andere Versuche haben nicht zu dem gewünschten Resultate geführt. Ich bemerke, dass ich bei der Behandlung von Oxalsäure mit Palladiumwasserstoff ein wenig Ameisensäure erhielt; da dieselbe aber durch das blosses Erwärmen aus Oxalsäure entstanden sein kann, so bleibt es unerörtert, ob sie sich durch Zersetzung oder

[1]) Ber. Berl. Chem. Ges. 1871, S. 809.

Reduction gebildet hat. Ebenso bemerkte ich am Trinitrophenol bei ähnlicher Behandlung eine Veränderung; die Producte dieser Reaction waren indess schmierige Massen, welche zu reinigen und deren chemische Natur zu bestimmen mir nicht gelang. Bessere Erfolge hatten meine Versuche mit Chlorbenzoyl, Nitrobenzol, Nitrophenol und Nitrocarbol, die ich nachstehend beschreiben werde.

1. Einwirkung des vom Palladium absorbirten Wasserstoffes auf Benzoylchlorid.

Das Benzoylchlorid wurde durch Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor auf Benzoësäure bereitet und zum Versuche der bei 199° übergehende Theil benutzt. Der Versuch wurde folgendermassen angestellt:

Eine kleine Retorte wurde mit einer in beistehender



Form gebogenen, engen Verbrennungsröhre verbunden; das nach unten gebogene Ende der Röhre wurde an einen kleinen Liebig'schen Kühler gesetzt, dessen unteres Ende in eine tubulirte Vorlage mündete, aus deren Tubulus zur Ableitung der gebildeten Chlorwasserstoffsäure und des überflüssigen Wasserstoffs eine Röhre in einen Dampfzug führte. In den Tubulus der Retorte war ein zweimal durchbohrter Kork eingesetzt, in dessen eine Oeffnung ein Trichterrohr mit Heber eingefügt war, während durch die andere eine Röhre fast bis zum Boden der Retorte ging. Letztere Röhre diente dazu, um Wasserstoffgas aus einem Kipp'schen Kugelapparat, über Schwefelsäure getrocknet, durchzuleiten. In die mit der Retorte verbundene, gebogene Röhre wurde Palladiummohr gelegt, während die Röhre selbst, so lange die Operation dauerte, in einem Metallbade erhitzt wurde. (Zu diesem Bade benutzte ich eine leicht schmelzbare Legirung von Zinn und Blei.)

Nachdem auf diese Weise der Apparat zusammen gestellt war, liess ich einen Wasserstoffstrom so lange über den Palladiummohr streichen, bis alles Wasser, welches sich auf Kosten des vom Palladiummohr beim Liegen an der Luft absorbirten Sauerstoffs gebildet hatte, aus der Röhre vollständig vertrieben war. Darauf wurde die Röhre mit Palladiummohr bis 220—230⁰ erhitzt und nun erst liess ich durch das Trichterrohr Benzoylchlorid in die Retorte hineinfliessen, worauf auch die Retorte allmählich erwärmt wurde. Der Wasserstoffstrom nahm das Benzoylchlorid mit sich fort und führte es in die mit Palladium gefüllte Röhre. Hier wurde es zersetzt, was man daran bemerkte, dass aus der in die Vorlage eingefügten Ableitungsröhre ausser dem unabsorbirten Wasserstoffgas sich Ströme von Salzsäuregas entwickelten, während sich gleichzeitig in der Vorlage flüssige Producte ansammelten.

Nach Beendigung der Operation wurde die in der Vorlage aufgefangene Flüssigkeit wiederholt mit einer verdünnten Lösung von kaustischem Natron geschüttelt, um das unzersetzt gebliebene Benzoylchlorid zu zerstören, das abgeschiedene Oel aber mit Wasser destillirt. Aus dem Destillat wurde das Oel vom Wasser getrennt und mit einer concentrirten Lösung von saurem schwefligsaurem Natron durchschüttelt. Es löste sich vollständig darin auf und das Ganze erstarrte alsbald zu einem Krystallbrei. Die Krystalle wurden auf einem Filter gesammelt, zwischen Fliesspapier abgepresst, und nach Zersetzung mit einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Natron der Destillation unterworfen. Im Destillat wurde ein Oel erhalten, welches den Geruch von Bittermandelöl besass. Es wurde vom Wasser getrennt und noch einmal destillirt.

Der Geruch und die Fähigkeit, sich mit saurem schwefligsaurem Natron zu verbinden, liess keinen Zweifel, dass das gebildete Oel Benzoësäure-Aldehyd war. Die Analyse bestätigte das:

0,2595 Gr. der Substanz gaben 0,749 Gr. CO_2 und 0,1460 Gr. Wasser.

	Berechnet:		Gefunden:
C_7 =	84 -	79,24	78,72
H_6 =	6 -	5,65	6,2
O =	16 -	15,11	
	106	100,00	

Der Gehalt an Kohlenstoff ist etwas zu gering gefunden, der an Wasserstoff etwas höher. Die Ursache davon liegt darin, dass die Substanz nicht vollkommen trocken war: die äusserst geringe Quantität derselben, welche mir zu Gebote stand, gestattete nicht, dieselbe über Chlorcalcium zu trocknen.

Da das Platin bekanntlich gleichfalls die Fähigkeit besitzt Wasserstoff zu absorbiren, obgleich nicht in dem hohen Grade, wie Palladium, so lag der Gedanke nahe, zu versuchen, ob nicht auch mit Hülfe von Platin Benzoylchlorid sich in Benzoësäure verwandeln lasse. Indess ergab der Versuch, welcher in gleicher Weise wie mit Palladium angestellt wurde, ein absolut negatives Resultat.

2. Einwirkung des mit Wasserstoff beladenen Palladiums auf Nitrobenzol.

Das zur Reaction benutzte Nitrobenzol wurde zunächst mit verdünnter Salzsäure gewaschen[1]) und dann durch fractionirte Destillation weiter gereinigt. Ich nahm den zwischen 204—206° übergehenden Theil in Arbeit, und bediente mich desselben Apparates, den ich zur Reduction von Benzoylchlorid gebrauchte, nur mit dem Unterschiede, dass die Röhre mit Palladium in einem Paraffinbade und nicht höher als auf 150° erhitzt wurde.

Das in der Vorlage aufgefangene Product wurde mit concentrirter Salzsäure geschüttelt und behufs Trennung von unzersetztem Nitrobenzol durch ein nasses Filter filtrirt. Das Filtrat wurde zur Entfernung von überschüssiger Säure abgedampft, und darauf mit einer Lösung von

*) Die Behandlung mit Salzsäure diente zur Entfernung des möglicherweise beigemischten Anilins.

kaustischem Natron destillirt. Das übergegangene Oel war allen seinen Eigenschaften nach Anilin, so gab es mit einem Gemenge von saurem chromsaurem Kali und Schwefelsäure eine tief blaue Färbung, mit Bleichkalk eine purpurrothe, ferner in Salzsäure gelöst, mit Platinchlorid einen Niederschlag von glänzenden gelben Nadeln des Doppelsalzes. Von diesem Doppelsalz wurde die Platinbestimmung ausgeführt.

Gewicht des Doppelsalzes = 0,1425, des Platins = 0,0459 Gr., berechnet für die Formel: 2 $(C_6H_5H_2N.HCl)PtCl_4$, Pt = 32,9%, gefunden Pt = 32,21%.

3. Einwirkung des Palladiumwasserstoffes auf Nitrophenol.

Zur Reaction nahm ich die mit Wasserdämpfen flüchtige Modification des Nitrophenols.

In einen Kolben, der einerseits mit einem Kühler andrerseits mit einem Wasserstoffapparat verbunden war, und in welchem sich Palladiummohr befand, wurde durch ein Trichterrohr eine alkoholische Lösung von Nitrophenol eingegossen, und darauf unter beständigem Durchleiten von Wasserstoffgas der ganze Alkohol abdestillirt. Das Nitrophenol gerieth bei der Abscheidung aus der Lösung in innige Berührung mit dem durch Wasserstoff gesättigten Palladium und liess dadurch besser auf sich einwirken. Das Wasserstoffgas wurde nach Abdestilliren des Alkohols noch mehrere Stunden lang durch den Apparat geleitet und der Kolben während der ganzen Zeit im Wasserbade erwärmt. Darauf wurde wieder Alkohol in den Kolben gegossen, um die gebildeten Producte zu lösen, und vom Palladium abfiltrirt. Nach Abdampfen des Filtrats blieb eine stark dunkelbraun gefärbte Masse zurück. Um dieselbe zu reinigen, liess ich sie in kleinen Portionen zwischen Uhrgläsern sublimiren.

Auf diese Weise erhielt ich dünne, rhombenförmige, perlmutterartig glänzende Schuppen. Gleichzeitig mit den

Krystallen sublimirte eine schwarze harzige Masse. Die Krystalle lösten sich leicht in Salzsäure und beim Abdampfen der Lösung blieben Nadeln zurück. Wenn zur salzsauren Lösung kohlensaures Natron gegossen wurde, schieden sich dünne, glänzende Blättchen aus, die sich beim Stehen zersetzten und braun wurden. Alle diese Eigenschaften charakterisiren das Amidophenol. Um aber vollständig sicher zu sein, machte ich einen Gegenversuch, indem ich Amidophenol aus Nitrophenol mit Zinn und Salzsäure bereitete und das erhaltene Product mit dem früher bekommenen verglich. Es stellte sich heraus, dass dieses Amidophenol vollständig dieselben Eigenschaften besass, wie das Product aus Nitrophenol und Palladiumwasserstoff.

Da es mir nicht gelang, das Amidophenol in vollkommen reinem Zustande darzustellen, so musste auch die Analyse unterbleiben.

4. Einwirkung des vom Palladium absorbirten Wasserstoffes auf Nitrocarbol.

Das Nitrocarbol (oder Nitromethan) CH_3NO_2, wurde nach Professor Kolbe's Methode durch Destillation eines Gemenges einer concentrirten Lösung von monochloressigsaurem Kali mit salpetrigsaurem Kali dargestellt. Zum Versuch wurde der zwischen 99—101° übergehende Theil genommen.

Der Palladiummohr wurde in einen Kolben gebracht, der einerseits mit einem kleinen Rückflusskühler, anderseits mit einem Wasserstoffapparat verbunden war. Das obere, nach unten umgebogene Ende des Kühlers war in ein kleines Kölbchen mit Salzsäure eingesenkt. Vor dem Eingiessen des Nitrocarbols leitete ich so lange einen Wasserstoffstrom durch den Apparat bei gleichzeitiger Erwärmung des Kolbens im Wasserbade, bis alles Wasser, welches sich durch den vom Palladium absorbirten Sauerstoff gebildet hatte, vertrieben war. Nachdem der Kolben mit

dem Palladium ganz mit Wasserstoff gefüllt und auf 60 bis 70⁰ erhitzt war, wurde das Nitrocarbol durch ein Trichterrohr nach und nach eingegossen. Sofort entwickelte sich Gas mit ammoniakalischem Geruch, welches rothes Lackmuspapier bläute. Dieses Gas wurde durch die Salzsäure vollständig aufgenommen.

Nach Beendigung der Operation wurde die salzsaure Lösung zur Trockne abgedampft und die zurückgebliebene, schwach gelblich gefärbte krystallinische Masse in heissem, absolutem Alkohol aufgelöst. Nach dem Erkalten schieden sich aus der alkoholischen Lösung grosse, tafelförmige Krystalle aus. Diese wurden gesammelt, noch einmal in Alkohol gelöst und zur Lösung Platinchlorid zugefügt. Es bildete sich ein gelber, krystallinischer Niederschlag, in dem das Platin bestimmt wurde.

Gewicht des Doppelsalzes: 1,4342. Gewicht des Platins: 0,5922. Berechnet für die Formel 2 $(CH_3, H_2N.HCl) PtCl_4$ für Pt 41,6%; gefunden 41,29%.

Die Fähigkeit, sich mit Säuren zu vereinigen, die Form des salzsauren Salzes, die Eigenschaft mit Platinchlorid ein Doppelsalz zu bilden und endlich die Platinbestimmung charakterisiren das aus Nitrocarbol durch Palladiumwasserstoff gewonnene Product als Methylamin.

Es bilden sich bei dieser Reaction keine weiteren Nebenproducte, die Einwirkung verläuft vollständig glatt.

Schliesslich sei es mir gestattet, bei dieser Gelegenheit Herrrn Prof. Kolbe meinen wärmsten Dank öffentlich auszusprechen für die freundliche Unterstützung durch Rath und That, deren ich mich während meiner zweijährigen Beschäftigung in seinem Laboratorium zu erfreuen hatte.

Ueber einige Schleimsäurederivate;

von

Max Köttnitz.

Von den Derivaten der Schleimsäure ist seiner Natur nach das Pyrrol $C_4 H_5 N$ noch wenig erforscht.

Es wurde zuerst von Runge unter den Producten des Steinkohlentheers aufgefunden. Derselbe hielt es für eine Base und beschrieb sie als ein Gas.

Hierauf fand Anderson[1]), dass auch im Knochenöl Pyrrol enthalten ist und beschrieb die Eigenschaften desselben genau. Es ist eine wasserhelle Flüssigkeit, verändert sich bei Luftabschluss nicht, bräunt sich aber allmählich an der Luft. Es riecht angenehm ätherisch, schmeckt stechend und ist in Wasser kaum, dagegen in Alkohol und Aether leicht löslich. Ein mit Salzsäure befeuchteter Fichtenspahn wird geröthet und beim Erwärmen mit Salzsäure zersetzt sich das Pyrrol in Ammoniak und Pyrrolroth.

Weiter fand Schwanert[2]), dass bei der trockenen Destillation von schleimsaurem Ammoniak unter anderen Producten auch Pyrrol auftritt, und dass dieses ganz dieselben Eigenschaften besitzt, welche dem von Anderson aus dem Knochenöl dargestellten zukommen.

Ueber die Constitution des Pyrrols war bis dahin noch nichts bekannt. Die erste Constitutionsformel ist von Schiff[3]) aufgestellt worden. Er betrachtet das Pyrrol als aus $C_4 H_3 H_2 N$ bestehend, führt indessen keine Belege dafür an.

Wichelhaus[4]) bemerkt, dass das Pyrrol nicht, wie man bisher angenommen, ein Ammoniak $C_4 H_3 N H_2$ sei,

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **105**, 349.

[2]) Ann. Cem. Pharm. **116**, 271.

[3]) Ann. Chem. Pharm. Suppl. **6**, 24.

[4]) Ber. Berl. chem. Ges. **1**, 267.

da es weder mit Chloroform noch mit Schwefelkohlenstoff Reactionen zeige, und da es sogar bei längerer Behandlung mit Jodäthyl, sowie mit Jodäthyl und Kali unverändert blieb. In Folge dessen dürfe man wol keinen Ammoniak-Wasserstoff im Pyrrol annehmen.

Lubavin[1]) ist es zuerst gelungen, ein Atom Wasserstoff im Pyrrol durch Kalium und dieses wieder durch Aethyl zu substituiren. Allein er selbst lässt unentschieden, ob dies substituirte Wasserstoffatom mit dem Stickstoff oder mit dem Kohlenstoff verbunden ist. Er spricht die Möglichkeit aus, dass das Kalium ebenso in den Kohlenwasserstoff des Pyrrols eintreten könne, wie das Natrium in das Methyl des Essigäthers.

Um nun zu entscheiden, ob das im Pyrrol substituirbare Wasserstoffatom an Stickstoff gebunden sei oder nicht, wirft sich, bei Berücksichtigung der Bildung von Pyrrol aus schleimsaurem Ammoniak, die Frage auf: ob es nicht möglich ist, ein substituirtes Pyrrol zu erhalten, wenn man, an Stelle des schleimsauren Ammoniaks, gleich ein substituirtes Ammoniaksalz der Schleimsäure der trockenen Destillation unterwirft?

Und in der That ist mir der Versuch, wie ich später zeigen werde, in dem einen Falle gelungen, während ich in einem zweiten ein Product erhielt, welches allerdings mit dem Pyrrol in keiner so nahen verwandtschaftlichen Beziehung zu stehen scheint, wie das im ersten Fall erhaltene.

Da ich zu diesem Versuche das schleimsaure Anilin wählte, das bisher noch nicht dargestellt ist, so war meine erste Aufgabe, zunächst dieses Salz zu bereiten, und so werde ich, ehe ich über das Pyrrol selbst berichte, zuerst eine Beschreibung der von mir dargestellten Schleimsäureanilinverbindungen geben.

---

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 2, 99.

Schleimsaures Anilin $C_6H_{10}O_8(C_6H_5H_2N)_2$.

Das beste Verfahren zur Darstellung des neutralen schleimsauren Anilins ist folgendes:

Man übergiesst ein Quantum chemisch reiner Schleimsäure mit verhältnissmässig viel Wasser in einem geräumigen Kolben, erhitzt das Gemisch bis zum Sieden und setzt hierauf in kleinen Portionen unter öfterem Umschütteln so lange Anilin zu, bis die Flüssigkeit beinahe klar ist. Um noch etwa vorhandene ungelöste Schleimsäure zu entfernen, filtrirt man die Lösung durch ein heiss gehaltenes Filter und überlässt dann dieselbe der Krystallisation. Schon beim Erkalten scheidet sich das schleimsaure Anilin in schönen Drusen aus der Lösung aus, deren Krystallform wegen des In- und Durcheinanderwachsens der einzelnen Krystalle, zu bestimmen mir nicht möglich war. Nach Beendigung der Krystallisation filtrirt man und wäscht so lange mit Wasser aus, bis dasselbe farblos vom Filter abläuft.

Krystallisirt man hierauf noch einmal aus siedendem Wasser um, so erhält man ein reines Product von neutralem schleimsaurem Anilin.

Dasselbe Salz erhält man auch noch auf andere Weise. Erhitzt man Schleimsäure in einem Kolben mit aufsteigendem Kühler genügende Zeit mit überschüssigem Anilin, so wird dieselbe in schleimsaures Anilin und Schleimsäureanilid übergeführt.

$$2\,C_6H_{10}O_8 + 4\,C_6H_7N = C_6H_{10}O_8\,(C_6H_7N)_2 + C_6H_8O_6\,(C_6H_5HN)_2 + 2\,H_2O.$$

Die Trennung der beiden Körper erzielt man durch wiederholtes Ausziehen mit siedendem Wasser, in welchem sich das schleimsaure Anilin auflöst, während das Schleimsäureeanilid unlöslich zurückbleibt.

Die zur Analyse verwandten Proben von schleimsaurem Anilin ergaben folgende Zahlen:

I.	0,5040 Gr. gaben:	0,2471 Gr. Pt	= 6,94	p.C. N.
II.	0,4970 - -	0,2359 - -	= 6,7	-
III.	0,4850 - -	0,2445 - -	= 7,10	-

IV. 0,3900 Gr. gaben: 0,1950 Gr. Pt = 7,09 p.C N.
V. 0,3665 - - 0,1800 - - = 6,93 -

I. 0,4735 Gr. Subst. gaben:
0,2780 Gr. H_2O und 0,9430 CO_2 = 6,52 p.C. H und 54,32 p.C. C.
II. 0,2260 Gr. Subst. gaben:
0,1270 Gr. H_2O und 0,4490 CO_2 = 6,23 p. C. H und 54,18 p.C. C.

Berechnet.		Gefunden.			
C = 54,54	54,32	54,18			
H = 6,06	6,52	6,23			
N = 7,07	6,94	6,7	7,10	7,09	6,93.
O = 32,32					
99,99					

Das schleimsaure Anilin bildet schwach gelb gefärbte Krystalle, die sich in siedendem Wasser lösen und bei längerem Erhitzen mit demselben Anilin verlieren.

In siedendem Alkohol ist das Salz unlöslich. Längere Zeit mit siedendem Alkohol behandelt verliert es sämmtliches Anilin.

Schwefelkohlenstoff wirkt in der Kälte nicht auf dasselbe ein, nimmt aber anhaftendes Anilin auf und bietet dadurch ein bequemes Mittel, das Salz von überschüssigem Anilin zu befreien.

Beim Erhitzen mit Alkalien bilden sich schleimsaure Alkalien und Anilin wird abgeschieden.

Beim Erhitzen im Luftbad verliert es Wasser und verwandelt sich in Schleimsäureanilid.

Bei der trockenen Destillation zerfällt das schleimsaure Anilin in Anilin, Wasser, Kohlensäure und Phenylpyrrol.

Verhalten des schleimsauren Anilins bei längerem Kochen.

Um das schleimsaure Anilin möglichst rein zu erhalten, krystallisirte ich dasselbe mehrere Male aus siedendem Wasser um und verwandte es dann zur Stickstoffbestimmung. Die Analysen ergaben jedoch bei jeder

neuen Krystallisation niedrigere Zahlenwerthe für den im schleimsauren Anilin enthaltenen Stickstoff. Es verhält sich also das schleimsaure Anilin in dieser Beziehung ganz ähnlich wie z. B. das essigsaure Ammoniak, welches bei längerem Kochen Ammoniak verliert.

Die Thatsache, dass schleimsaures Anilin bei längerem Kochen mit Wasser Anilin abgiebt, brachte mich auf die die Vermuthung, dass vielleicht zunächst mit besonderer Leichtigkeit die Hälfte des an Schleimsäure gebundenen Anilins entweiche und auf diese Weise das saure schleimsaure Anilin entstehe; allein die Versuche, die ich zu diesem Zwecke angestellt, haben gezeigt, dass dies nicht der Fall ist, oder dass es mindestens sehr schwierig ist, den richtigen Zeitpunkt festzuhalten, in welchem das Erhitzen einzustellen ist. Alle Versuche fielen derartig aus, dass ich stets genöthigt war, die Produkte für Gemische von Schleimsäure und schleimsaurem Anilin zu halten. Nur in einem Falle erhielt ich eine Substanz, deren Zusammensetzung der Formel $(C_6H_{10}O_8)_2\ C_6H_7N$ ziemlich nahe kam. Ich löste zunächst schleimsaures Anilin in Wasser auf und erhielt die klare Lösung so lange im Sieden, bis ich in den entweichenden Wasserdämpfen keinen Geruch von Anilin mehr wahrnehmen konnte. Hierauf liess ich die Lösung während mehrerer Tage zur Krystallisation stehen. Dieselbe trat jedoch auffallender Weise gar nicht ein, selbst dann nicht einmal, als ich das Gefäss mit der Lösung in eine Kältemischung gestellt hatte. Da Schleimsäure und ebenso schleimsaures Anilin sich verhältnissmässig schnell aus ihren Lösungen abscheiden, so erkläre ich diese Erscheinung so, dass bereits längeres Kochen, ohne dass man die Lösung zur Trockene dampft, genügt, die Schleimsäure in die von Malaguti[1]) beobachtete Modification, in Paraschleimsäure, überzuführen, welche in Wasser viel leichter löslich ist als gewöhnliche Schleimsäure.

Da also eine Krystallisation der Substanz nicht zu

[1]) Ann. Chem. Pharm. 15, 179.

erreichen war, so dampfte ich die Lösung auf dem Wasserbad zur Trockene, suspendirte hierauf die Masse in Alkohol und wusch damit so lange aus, bis derselbe vom Filter ablief.

Das so erhaltene Produkt ergab bei den Analysen folgende Zahlen:

I. 0,3140 Gr. gaben 0,0615 Gr. Pt. = 2,77 p.C. N.

I. 0,1750 Gr. gaben:

0,0835 Gr. H_2O und 0,2580 Gr. CO_2 = 5,26 p.C. H und 40,20 p.C. C.

II. 0,3645 Gr. gaben:

0,1715 Gr. H_2O und 0,5288 Gr. CO_2 = 5,23 p.C. H und 39,56 p.C. C.

Die Formel $(C_6H_{10}O_8)$ C_6H_7N verlangt 42,10 p.C. C, 5,26 p.C. H und 2,73 p.C. N.

Da bei beiden Analysen der Kohlenstoffgehalt zu tief gefunden worden ist, und da ausserdem dieselben unter sich zu sehr abweichen, so musste ich auch dieses Produkt für ein Gemisch und keine reine Verbindung halten.

Nach diesen Versuchen scheint sich die Schleimsäure, in Bezug auf die Fähigkeit mit Anilin ein saures Salz zu bilden, der Reihe der übrigen organischen zweibasischen Säuren anzuschliessen, von denen eine solche Verbindung bisher nicht bekannt ist.

Verhalten des schleimsauren Anilins beim Erhitzen im Luftbad.

Erhitzt man schleimsaures Anilin längere Zeit im Luftbad auf 100°, so verliert es zunächst Wasser. Steigert man die Temperatur auf 115—120°, so wird die Gewichtsabnahme immer grösser, indem das Salz auch Anilin abgiebt. Ich glaubte hieraus den Schluss ziehen zu dürfen, dass es auf diese Weise wol möglich sein könnte, das Anil der Schleimsäure nach folgender Gleichung darzustellen.

$$C_6H_{10}O_8(C_6H_7N)_2 = C_6H_8O_6\,C_6H_5N + C_6H_7N + 2\,H_2O.$$

Allein der Versuch ergab, dass sich hierbei nicht das Anil, sondern das Anilid bildet.

Ich verwandte 6,2945 Gr. reines schleimsaures Anilin und erhitzte dies zunächst auf 100°, dann aber auf

aber auf 115—120°. Während des ganzen Versuches habe ich grosse Sorgfalt darauf gerichtet, dass diese Temperatur nicht überschritten wurde, da ich bei früheren Versuchen, sobald dies geschah, stets schwarze, zusammengebackene Massen bekam, die nicht farblos erhalten werden konnten. Diese 6,2945 Gr. schleimsauren Anilins hätten, wenn sie vollständig in das Anil der Schleimsäure umgewandelt worden wären, 4,2692 Gr. dieser Verbindung geben müssen.

Nach dem Erhitzen von ungefähr 18 Stunden hatte das schleimsaure Anilin, welches ich in Zwischenräumen von 2—3 Stunden wog, 1,8170 Gr. an Gewicht verloren, während die berechnete Gewichtsdifferenz 2,0253 Gr. betragen musste. Von einer weiteren Behandlung im Luftbad musste ich deshalb absehen, weil die Substanz bereits anfing sich zu bräunen, was ich bis zur vorletzten Wägung nicht wahrgenommen hatte.

Das so erhaltene Produkt zog ich nunmehr so lange mit siedendem Wasser aus, bis davon nichts mehr gelöst wurde und entfärbte es durch öfteres Kochen mit Alkohol und Aether.

Eine Stickstoffbestimmung hiervon ergab bei 0,2110 Gr. angewandter Substanz 0,1175 Gr. Platin, welches einem Stickstoffgehalt von 7,87 p.C. entspricht, also gerade der Procentzahl des Schleimsäureanilids, welche zu 7,77 berechnet ist, während das Anil nur 5,24 p.C. Stickstoff enthalten würde.

Es hatte sich also bei diesem Versuche, trotz der grossen Gewichtsabnahme, nichts weiter als das Schleimsäureanilid gebildet, während ein Theil des angewandten schleimsauren Anilins geradezu alles Anilin abgegeben haben muss.

Schleimsäureanilid $\left.\begin{matrix} C_6H_5H \\ C_6H_8O_6 \\ C_6H_5H \end{matrix}\right\} N_2$

Säureanilide können theoretisch auf verschiedene Weise entstehen; am bekanntesten sind folgende Bildungsweisen derselben:

1) aus Anilinsalzen durch Austritt von Wasser;

2) durch Einwirkung von Säurehaloiden oder Säureanhydriden auf Anilin;

3) durch Einwirkung von Anilin auf einen Säureäther und

4) durch Einwirkung von Anilin auf Säuren selbst.

Es ist mir gelungen, nach diesen theoretischen Bildungsweisen das dem neutralen Anilinsalz entsprechende Anilid der Schleimsäure darzustellen.

Ausgenommen hiervon ist nur der zweite Fall, der schon a priori ausgeschlossen ist, da ja das Anhydrid der Schleimsäure bis jetzt noch nicht dargestellt werden konnte und das Chloranhydrid in Folge dessen ebenfalls nicht bekannt ist.

Liés-Bodart[1]) erhielt durch Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Schleimsäure eine chlorhaltige Säure von der Formel $C_6H_2Cl_2M_2O_4$, die hierauf von Bode[2]) näher untersucht worden ist.

Die Bildung des Schleimsäureanilids aus dem neutralen Anilinsalz habe ich eben ausführlich besprochen. Sie geht nach folgender Gleichung vor sich:

$$C_6H_{10}O_8\,(C_6H_5H_2N)_2 - 2\,H_2O = C_6H_8O_6\,(C_6H_5HN)_2.$$

Ebenso habe ich auch schon bei der Darstellung von schleimsaurem Anilin gezeigt, dass sich bei längerer Einwirkung von überschüssigem Anilin auf Schleimsäure neben schleimsaurem Anilin auch das Anilid bildet.

Am besten jedoch erhält man das Schleimsäureanilid durch Einwirkung von Anilin auf einen Aether der Schleim-

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **100**, 325.

[2]) Ann. Chem. Pharm. **132**, 95.

säure. Ich benutzte hierzu den Schleimsäureäthyläther, den ich auf folgende Weise darstellte. Ich erhitzte in einem Kolben einen Theil Schleimsäure mit vier Theilen Schwefelsäure, bis das Gemisch schwarz zu werden anfing. Nach dem Erkalten wurden vier Theile absoluter Alkohol zugesetzt und nach 24 Stunden mit gewöhnlichem Alkohol verdünnt, filtrirt und gut ausgewaschen. Der so erhaltene Schleimsäureäthyläther wurde hierauf nochmals aus Alkohol umkrystallisirt und dann der Einwirkung von Anilin unterworfen. Es ist darauf zu achten, dass man Anilin im Ueberschuss zusetzt und das Erhitzen so lange fortsetzt, bis die klare Lösung zu einem Brei zu erstarren beginnt. Nachdem die Masse erkaltet, setzt man Alkohol zu, filtrirt und wäscht so lange mit Alkohol aus, bis derselbe ungefärbt abläuft. Zur Entfernuug von noch etwa vorhandener unzersetzter Schleimsäure zieht man das Produkt wiederholt mit siedendem Wasser aus, bis dasselbe ganz klar vom Filter abläuft und bis sich beim Erkalten nichts mehr daraus abscheidet.

Das auf diese Weise dargestellte Schleimsäureanilid ergab bei der Analyse folgende Zahlen:

I.	0,4300 Gr. gaben:	0,2304 Gr. Pt	=	7,56	p.C. N.
II.	0,4500 - -	0,2394 - -	=	7,53	-
III.	0,4640 - -	0,2510 - -	=	7,65	-
IV.	0,4645 - -	0,2600 - -	=	7,91	-
V.	0,4770 - -	0,2654 - -	=	7,87	-

I. 0,4830 Gr. gaben:
0,2655 Gr. H_2O und 1,0600 Gr. CO_2 = 6,10 p.C. H und 59,83 p.C. C.
II. 0,4835 Gr. gaben:
0,2630 Gr. H_2O und 1,0710 Gr. CO_2 = 6,04 p.C. H und 60,38 p,C. C.
III. 0,4525 Gr. gaben:
0,2430 Gr. H_2O und 0,9975 Gr. CO_2 = 5,96 p.C. H und 60,11 p.C. C.
IV. 0,4285 Gr. Subst. gaben:
0,2300 Gr. H_2O und 0,9475 Gr. CO_2 = 5,95 p.C. H und 60,30 p.C. C.
V. 0,4365 Gr. gaben:
0,2270 Gr. H_2O und 0,9580 Gr. CO_2 = 5,77 p.C. H und 59,86 p.C. C.

Berechnet:			Gefunden:		
C = 60,00	59,83	60,38	60,11	60,30	59,86
H = 5,55	6,10	6,04	5,96	5,95	5,77
N = 7,77	7,56	7,53	7,65	7,91	7,87
O = 26,66	—	—	—	—	—

Das Schleimsäureanilid bildet kleine, sehr dünne, schön weisse Blättchen.

Es ist in Wasser, Alkohol, Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Glycerin vollständig unlöslich.

Ebenso ist es in verdünnten Mineralsäuren unlöslich.

Beim Kochen mit sehr concentrirter Kalilauge tritt Zersetzung ein unter Abspaltung von Anilin.

In concentrirter Schwefelsäure verwandelt es sich zu einer schwarzen Masse.

Rauchende Salpetersäure löst es mit schön gelber Farbe auf. Durch Wasser wird aus dieser Lösung ein gelber Körper gefällt, der wahrscheinlich ein nitrirtes Anilid ist.

Um das Anil der Schleimsäure $C_6H_8O_6\,C_6H_5N$ darzustellen habe ich verschiedene Versuche angestellt, die aber leider nicht den erwünschten Erfolg hatten. Am leichtesten könnte es sich vielleicht beim Erhitzen von saurem schleimsaurem Anilin durch Austritt von Wasser nach folgender Gleichung bilden:

$$C_6H_{10}O_8\,C_6H_5H_2N = C_6H_8O_6\,C_6H_5N + 2\,H_2O.$$

Da es mir aber bisher, wie ich schon erwähnt habe, noch nicht gelungen ist das saure Anilinsalz der Schleimsäure darzustellen, so konnte ich auch diesen möglicherweise zum Ziele führenden Versuch nicht anstellen.

Dahingegen versuchte ich das Anil aus dem neutralen schleimsauren Anilin darzustellen, aus welchem neben Wasser gleichzeitig Anilin hätte austreten müssen.

$$C_6H_{10}O_8(C_6H_7N_2) = C_6H_8O_6C_6H_5N + 2\,H_2O + C_6H_7N.$$

Ueber die Versuche, die ich zu diesem Zwecke mit dem schleimsauren Anilin im Luftbad ausgeführt habe, habe ich bereits ausführlich berichtet. Es bildet sich hierbei nicht das Anil, sondern das Schleimsäureanilid.

Da einige Anilinsalze beim Eindampfen ihrer Lösungen in die diesen Säuren entsprechenden Anile oder Anilide übergeführt werden können, so versuchte ich auch auf diese Weise die letzte Gleichung zu realisiren, indem

ich Lösungen von schleimsaurem Anilin zur Trockene dampfte. Aber auch auf diesem Wege konnte ich meine Absicht nicht erreichen. Der Stickstoffgehalt der verschiedenen Produkte war sehr schwankend, je nachdem ich mehr oder weniger Wasser zum Lösen des schleimsauren Anilins anwandte, und je nachdem ich diese Lösungen schneller oder langsamer zur Trockene dampfte.

Ein anderer Weg, den ich einschlug um das Anil darzustellen, war leider ebenso erfolglos. Ich glaubte dem Schleimsäureanilid Anilin entziehen zu können, um nach folgender Gleichung das Anil zu erhalten:

$$C_6H_8O_6\,(C_6H_5HN)_2 = C_6H_8O_6\,(C_6H_5N) + C_6H_5H_2N.$$

Da indessen bei der vollständigen Unlöslichkeit des Schleimsäureanilids Reagentien auf dasselbe nicht einwirken, so blieb mir nur übrig zu versuchen, ob es durch Erhitzen möglich wäre dem Anilid ein Molekül Anilin zu entziehen.

Ich brachte zunächst ein abgewogenes Quantum von reinem Schleimsäureanilid ins Luftbad und erhitzte es geraume Zeit auf 150°. Trotz der hohen angewandten Temperatur war bei der Wägung doch nur eine ganz geringe Gewichtsabnahme bemerkbar, in Folge dessen ich hierauf dieselbe auf 180—185° steigen liess. Hierbei bildete sich eine schwarze, zusammengebackene Masse, aus der ich auf keine Weise ein reines Produkt zu erhalten im Stande war.

Um den ganzen Vorgang besser beobachten und ein Schwarzwerden und Zusammenbacken der Substanz vermeiden zu können, stellte ich den Versuch in einem Glaskolben an, den ich mit einem durchbohrten und mit einer gebogenen Glasröhre versehenen Kork verschloss. Der Apparat wurde nun in ein Paraffinbad gebracht und erhitzt. Bis zu 180° war keine Veränderung des Schleimsäureanilids wahrnehmbar. Erst bei 183—185° sammelten sich in der Röhre Anilintropfen an, die in die Vorlage übergingen, aber gleichzeitig verwandelte sich auch die im Kolben befindliche Substanz in jene schwarze

Masse, welche ich bereits beim Erhitzen im Luftbad erhalten hatte, und die ebenfalls nicht zu reinigen war.

Verhalten des schleimsauren Anilins bei der trockenen Destillation.

Unterwirft man neutrales schleimsaures Ammoniak der trockenen Destillation, so zerfällt dasselbe unter Bildung von Wasser, Kohlensäure und Carbopyrrolamid[1]). Gleichzeitig treten hierbei als secundäre Zersetzungsprodukte Ammoniak und Pyrrol auf.

Analog dieser Zersetzung sollte man vermuthen, dass das schleimsaure Anilin, das Anilin als Phenylamin betrachtet, neben Wasser und Kohlensäure Carbopyrrolanilid liefern müsste, und dass erst in zweiter Reihe ein durch Phenyl substituirtes Pyrrol auftreten könnte. Indessen habe ich das Carbopyrrolanilid nicht erhalten, selbst bei mässigem Erhitzen habe ich ein Auftreten desselben niemals beobachtet und hiernach corrigirt sich meine im Chemischen Centralblatt 1870 Seite 143 veröffentlichte Mittheilung. Die Zersetzung geht gleich weiter, und es tritt neben Wasser, Kohlensäure und Anilin Phenylpyrrol auf, während gleichzeitig noch ein anderes Produkt allerdings nur in sehr geringer Menge erhalten wird.

Bringt man in eine Retorte eine ziemliche Menge von schleimsaurem Anilin und legt man eine tubulirte Vorlage vor, die mit einem mit Barytwasser gefüllten Gefäss verbunden ist, so kann man den Zersetzungsprocess genau beobachten.

Das schleimsaure Anilin schmilzt zunächst beim Erhitzen zu einer klaren Masse zusammen und fast gleichzeitig sieht man Wassertropfen übergehen, die sich in der abgekühlten Vorlage ansammeln. Kurze Zeit darauf entweicht viel Kohlensäure, die vom Baryt zurückgehalten wird, während ein Oel in die Vorlage überdestillirt.

*) Compt. rend. 22, 856.

Hierauf folgt ein zweites Oel, das in der Vorlage und zum Theil auch schon im Retortenhals zu einer weissen Masse erstarrt und welches der Hauptsache nach aus Phenylpyrrol besteht. Man beendet die Operation, wenn die in der Retorte geschmolzene Masse schwarz und zähe geworden ist.

Phenylpyrrol $\left.\begin{matrix} C_4H_4 \\ C_6H_5 \end{matrix}\right\} N$

Die bei der Destillation des schleimsauren Anilins in der Vorlage und im Retortenhals angesammelte Masse wird zunächst mit sehr verdünnter Salzsäure behandelt, um das flüssig bleibende Oel, welches Anilin ist und durch die Platinchloridverbindung bestimmt wurde, zu entfernen.

Bei der Stickstoffbestimmung gaben 0,1800 Gr. der Anilinplatinchloridverbindung 0,0580 Gr. Platin, welches einem Stickstoffgehalt von 4,55 p.C. entspricht, während derselbe auf 4,66 p.C. berechnet ist.

Nachdem das Phenylpyrrol auf diese Weise vom anhaftenden Anilin befreit worden ist, bringt man dasselbe auf ein Filter und wäscht so lange mit Wasser aus, bis das abfliessende Waschwasser keine Säurereaction mehr zeigt. Um das Phenylpyrrol ganz rein zu erhalten, muss man oft umkrystallisiren, wodurch allerdings die Quantität der Substanz sehr verringert wird. Am vortheilhaftesten verfährt man dabei so, dass man die Substanz in wenig Wasser bringt, erhitzt und, wenn dieselbe geschmolzen, so lange Alkohol in kleinen Partien zusetzt, bis der grösste Theil davon gelöst worden ist. Darauf filtrirt man durch ein Schnellfilter und lässt zum Krystallisiren stehen. Nachdem man die Substanz auf diese Weise mehrere Male umkrystallisirt hat, wird dieselbe zwischen Fliesspapier gut ausgepresst und über Schwefelsäure oder unter der Luftpumpe getrocknet.

Das so dargestellte Phenylpyrrol ergab bei den Analysen folgende Zahlen:

I. 0,4595 Gr. gaben:	0,3062 Gr.	Pt	=	9,41	p.C.N.
II. 0,4800 - -	0,3220 -	-	=	9,49	-
III. 0,4635 - -	0,3200 -	-	=	9,77	-
IV. 0,4040 - -	0,2705 -	-	=	9,47	-

I. 0,3965 Gr. gaben:
0,2355 Gr. H_2O und 1,2225 Gr. CO_2 = 6,58 p.C.H und 84,08 p.C.C.
II. 0,5100 Gr. gaben:
0,2905 Gr. H_2O und 1,5685 Gr. CO_2 = 6,31 p.C.H und 83,86 p.C.C.
III. 0,3265 Gr. gaben:
0,1895 Gr. H_2O und 1,0015 Gr. CO_2 = 6,41 p.C.H und 83,62 p.C.C.

	Berechnet.			Gefunden.	
C =	83,91	84,08	83,86	83,62	—
H =	6,3	6,58	6,31	6,41	—
N =	9,78	9,41	9,49	9,77	9,47

Das Phenylpyrrol bildet schöne weisse, perlmutterglänzende dünne Schuppen, die sich bei längerer Berührung mit der Luft röthlich färben.

Es besitzt einen aromatischen, campherartigen Geruch.

Der Schmelzpunkt des Phenylpyrrols liegt bei 62°.

Es ist löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform und krystallisirt aus diesen Lösungen wieder heraus.

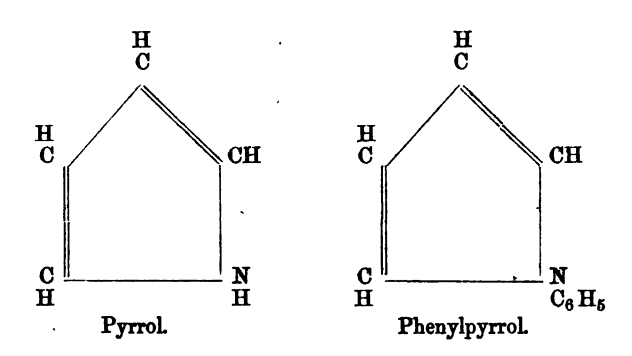
In kaltem Wasser ist es unlöslich, beim Erwärmen desselben schmilzt es zu einem farblosen durchsichtigen Oel.

Mineralsäuren und Alkalien wirken nicht auf dasselbe ein.

Das Phenylpyrrol ist dem von Lubavin[1]) dargestellten Aethylpyrrol an die Seite zu stellen. Die Art der Entstehungsweise des Phenylpyrrols aus schleimsaurem Anilin kann als Beweis für die Richtigkeit der von Baeyer und Emmerling[2]) aufgestellten Constitutionsformel, nach welcher ein Atom Wasserstoff direct an Stickstoff gebunden ist, angesehen werden. Es muss sich offenbar der Anilinrest C_6H_5N mit dem Kohlenwasserstoff, C_4H_4 aus der Schleimsäure zu Phenylpyrrol vereinigt haben.

---

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 2, 99.
[2]) Chem. Centr. 1870. 437.



Pyrrol. Phenylpyrrol.

Phenylpyrrolquecksilberchlorid $2\left(\begin{matrix}C_4H_4\\C_6H_5\end{matrix}\right\}N\Big)\,HgCl_2$.

Bringt man zu einer alkoholischen Lösung von Pyrrol alkoholische Quecksilberchloridlösung, so scheidet sich ein krystallinischer Niederschlag von der Zusammensetzung $C_4H_5N.2HgCl_2$[1]) aus.

Ebenso erhält man auch eine Quecksilberchloridverbindung des Phenylpyrrols, indessen unterscheidet sich dieselbe wesentlich in zwei Punkten von der des einfachen Pyrrols. Während letztere Verbindung sich aus der Lösung feinkörnig krystallinisch ohne Fällungsmittel ausscheidet, muss die erstere durch Wasser gefällt werden, worauf sie sich dann flockig zu Boden setzt. Der zweite Unterschied besteht in der Zusammensetzung dieser beiden Verbindungen. Das einfache Pyrrol verbindet sich mit 2 Molekülen Quecksilberchlorid, während es beim Phenylpyrrol gerade umgekehrt ist, da auf ein Molekül Quecksilberchlorid zwei Moleküle Phenylpyrrol kommen.

1,200 Gr. der angewandten Substanz ergaben 0,503 Gr. HgS = 0,4330 Gr. Hg = 36,08 p.C. Hg. Die Formel $2\,(C_4H_4(C_6H_5)N)\,HgCl_2$ verlangt 35,90 p.C. Hg.

Das Phenylpyrrolquecksilberchlorid sieht schön weiss

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **105**, 356.

aus und ist in siedendem Alkohol schwerer löslich als Phenylpyrrol.

Ebenso ist es löslich in Chloroform und in Schwefelkohlenstoff.

In siedendem Wasser ist es etwas löslich.

Ganz unlöslich ist es in Benzol, worin sich das Phenylpyrrol mit grosser Leichtigkeit auflöst.

Mit Kalilauge gekocht schmilzt es nicht mehr, wie es das Phenylpyrrol thut, färbt sich aber, ohne sich zu lösen, gelb.

In Salzsäure is es mit grüner Farbe löslich.

Lässt man die Mutterlauge des Phenylpyrrols stehen, so scheidet sich nach einiger Zeit noch ein anderer Körper aus, der noch mit Phenylpyrrol gemischt ist. Da sich aber derselbe nur in sehr geringer Menge bildet, so habe ich eingehendere Studien damit nicht vornehmen können. Sogar die Probe, die ich zur Elementaranalyse angewandt habe, war noch nicht frei von Phenylpyrrol und in Folge dessen ist der Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff zu hoch, an Stickstoff dagegen zu niedrig gefunden worden.

0,1515 Gr. gaben: 0,1125 Gr. Pt = 10,51 p.C. N.

0,2745 Gr. gaben:

0,1525 Gr. H_2O und 0,8300 Gr. CO_2 = 6,15 p.C. H und 82,44 p.C. C.

Diese Zahlen kommen der Formel $C_{16}H_{14}N_2$ sehr nahe und diese Verbindung könnte wohl betrachtet werden als bestehend aus dem Kohlenwasserstoffradical C_4H_4, das man im Phenylpyrrol annehmen muss und auch in der Schleimsäure annimmt, verbunden mit zweimal der Gruppe C_6H_5N, wobei denn die beiden Stickstoffatome mit je einer Affinitätseinheit an einander gebunden sein könnten.

Zur besseren Uebersicht lasse ich hier die betreffenden Zahlen folgen:

	Berechnet für Phenylpyrrol:	Gefunden:	Berechnet für $C_{16}H_{14}N_2$
C =	83,91	82,44	82,05
H =	6,3	6,15	5,98
N =	9,78	10,51	11,96

Es ist offenbar, dass sich diese gefundenen Zahlen entschieden nach der letzten berechneten Formel hinneigen, und wenn man berücksichtigt, dass, wie ich später zeigen werde, bei der trockenen Destillation von schleimsaurem Toluidin vorzugsweise nur die entsprechende Toluylverbindung entsteht, so spricht dieser Umstand wohl auch für die Wahrscheinlichkeit dieser Verbindung. Vorläufig behalte ich mir noch vor, über diesen Körper später Bericht zu erstatten.

Schleimsaures Toluidin $C_6H_{10}O_8(C_7H_9N)_2$.

Das schleimsaure Toluidin bildet sich auf ganz dieselbe Weise wie das schleimsaure Anilin. Man suspendirt Schleimsäure in vielem Wasser, erhitzt zum Sieden und setzt so lange Toluidin in kleinen Mengen zu, bis die Lösung klar ist. Hierauf filtrirt man durch ein warm gehaltenes Filter und lässt das Ganze einen Tag lang stehen. Das schleimsaure Toluidin krystallisirt man noch einmal aus Wasser um und wäscht dann mit kaltem Alkohol oder Schwefelkohlenstoff aus. Oefteres Umkrystallisiren ist hierbei ebenso zu vermeiden wie beim schleimsauren Anilin, da sich dieses Salz ebenfalls sehr leicht zersetzt.

I. 0,4655 Gr. gaben: 0,2200 Gr. = 6,68 p.C. N.
II. 0,4500 Gr. gaben: 0,2035 Gr. Pt = 6,40 p.C. N.
I. 0,4780 Gr. gaben:
0,3055 Gr. H_2O und 0,9870 Gr. CO_2 = 7,10 p.C. H und 56,48 p.C. C.
II. 0,4600 Gr. gefunden:
0,2890 G. H_2O und 0,9495 Gr. CO_2 = 6,97 p.C. H und 56,30 p.C. C.

Berechnet.	Gefunden.	
C = 56,60	56,48	56,30
H = 6,60	7,10	6,97
N = 6,60	6,68	6,40
O = 30,18	—	—

Das schleimsaure Toluidin bildet gelblich gefärbte Krystalle.

Es ist in siedendem Wasser löslich, jedoch schwerer als schleimsaures Anilin.

Eine wässrige Lösung von schleimsaurem Toluidin

längere Zeit gekocht verliert Toluidin. In Alkohol und Aether ist es unlöslich, beim Kochen mit diesen Substanzen verliert es Toluidin.

Bei längerem Erwärmen im Luftbad verwandelt es sich in Schleimsäuretoluidid.

Der trockenen Destillation unterworfen, zerfällt es in Wasser, Kohlensäure und in einen weiter unten zu beschreibenden Körper.

Schleimsäuretoluidid $\left.\begin{matrix} C_7H_7H \\ C_6H_8O_6 \\ C_7H_7H \end{matrix}\right\} N_2$

Das Schleimsäuretoluidid erhält man ebenfalls am besten durch Einwirkung von Toluidin auf Schleimsäureäthyläther. Man erhitzt in einem Kolben Toluidin und trägt so lange Schleimsäureäthyläther in denselben ein, als er vom Toluidin gelöst wird. Hierauf erhitzt man weiter bis die Masse eben dickflüssig wird und zu erstarren beginnt. Nach dem Erkalten setzt man Alkohol zu und kocht mehrere Male zur Entfernung des überflüssigen Toluidins aus, filtrirt und trocknet die Substanz über dem Wasserbade.

Die Analysen ergaben folgende Zahlen:

I. 0,4230 Gr. gaben: 0,2120 Gr. Pt = 7,09 p.C.N.
II. 0,4995 Gr. gaben: 0,2570 Gr. Pt = 7,26 p.C.N

I. 0,4290 Gr. gaben:
0,2400 Gr. H_2O und 0,9735 Gr. CO_2 = 6,15 p.C.H und 61,42 p.C.C.
II. 0,4700 Gr. gaben:
0,2650 Gr. H_2O und 1,0595 Gr. CO_2 = 6,25 p.C.H und 61,47 p.C.C.

Berechnet.	Gefunden.	
C = 61,85	61,42	61,47
H = 6,18	6,15	6,25
N = 7,21	7,09	7,26
O = 24,74	—	—

Das Schleimsäuretoluidid bildet schön weisse, dünne Blättchen.

Es ist eben so unlöslich wie das Schleimsäureanilid,

selbst verdünnte Mineralsäuren wirken nicht auf dasselbe ein.

Von concentrirter Kalilauge wird es zersetzt, indem sich Toluidin ausscheidet.

Verhalten des schleimsauren Toluidins bei der trockenen Destillation.

Bei der trockenen Destillation des schleimsauren Anilins tritt, wie schon erwähnt, als Hauptprodukt ein Pyrrol auf, in welchem ein Atom Wasserstoff durch Phenyl ersetzt ist. Merkwürdig ist nun, dass bei gleicher Behandlung des schleimsauren Toluidins nicht ein Pyrrol resultirt, das dem Phenylpyrrol analog, an Stelle des Phenyls, Toluyl enthält, sondern dass ein anderer Körper erhalten wird, welchem die empirische Formel $C_{18}H_{18}N_2$ zukommt, und der möglicherweise betrachtet werden kann als eine Verbindung der in der Schleimsäure angenommenen Kohlenwasserstoffgruppe C_4H_4 mit zwei Molekülen C_7H_7N. Ueber rationelle Constitution dieser Verbindung will ich augenblicklich noch keine Ansicht aussprechen, da bei dem indifferenten Verhalten dieses Körpers noch keine Umwandlungen erzielt werden konnten, die einer solchen den nöthigen Stützpunkt bieten könnten. Ich enthalte mich auch deshalb diese Verbindung vorläufig mit irgend einem Namen zu bezeichnen, da ja ein solcher, wenn er rationell sein soll, bereits auf Constitution hinweisen müsste.

Verbindung: $C_{18}H_{18}N_2$.

Das in der Vorlage angesammelte Product, welches bei der trockenen Destillation des schleimsauren Toluidins entsteht, wird zunächst mit salzsäurehaltigem Wasser geschüttelt, filtrirt, gut ausgewaschen und ausgepresst. Hierauf bringt man es in Wasser, erwärmt bis zum Schmelzen der Masse und versetzt mit Alkohol bis ziemlich alle Substanz gelöst ist. Nachdem man die Lösung

von dem ungelösten Theil abfiltrirt hat, lässt man zur Krystallisation stehen.

Der Körper $C_{18}H_{18}N_2$ ist nur sehr schwer rein zu erhalten und muss oft umkrystallisirt werden. Es muss sich bei der Destillation von schleimsaurem Toluidin neben demselben noch ein anderes Product bilden, welches einen höheren Kohlenstoffgehalt und einen niederen Wasserstoffgehalt besitzt als die Verbindung $C_{18}H_{18}N_2$. Es ist mir aber nicht gelungen jenen Körper für sich allein zu bekommen. Er bleibt stets in der Mutterlauge der verschiedenen Krystallisationen und ist dabei immer mit der Verbindung $C_{18}H_{18}N_2$ gemischt, von der er nicht zu trennen ist.

Als Beleg für die Richtigkeit dieser Vermuthung lasse ich hier einige analytische Zahlen von verschiedenen Umkrystallisationsproducten folgen.

Nachdem die Substanz zunächst zweimal umkrystallisirt worden war, ergab die Analyse für:

0,3925 Gr. Substanz, 0,2350 Gr. H_2O und 1,2200 Gr. CO_2 = 6,62 p.C. H und 84,7 p.C. C.

Nach weiterer Umkrystallisation gaben: 0,2635 Gr. Substanz, 0,1610 Gr. H_2O und 0,8070 Gr. CO_2 = 6,79 p.C. H und 83,53 p.C. C.

Nach weiterem Umkrystallisiren gaben: 0,3830 Gr. Substanz, 0,2375 Gr. H_2O und 1,1680 Gr. CO_2 = 6,86 p.C. H und 83,16 p.C. C.

Nach fernerem Umkrystallisiren gaben: 0,3170 Gr. Substanz, 0,1955 Gr. H_2O und 0,9610 Gr. CO_2 = 6,84 p.C. H und 82,68 p.C. C.

Erst jetzt blieben die Zahlen zweier auf einander folgender Krystallisationen constant.

I. 0,2070 Gr. gaben: 0,1565 Gr. Pt = 10,74 p.C. N.

II. 0,2370 Gr. gaben: 0,1780 Gr. Pt = 10,62 p.C. N.

I. 0,4605 Gr. gaben:
0,2815 Gr. H_2O und 1,3945 p.C. CO_2 = 6,77 p.C. H und 82,58 p.C. C.

II. 0,2685 Gr. gaben:
0,1630 Gr. H_2O und 0,8100 Gr. CO_2 = 6,74 p.C. H und 82,33 p.C. C.

III. 0,3945 Gr. gaben:
0,2490 Gr. H_2O und 1,1890 Gr. CO_2 = 7,01 p.C. H und 82,20 p.C. C.

Berechnet:		Gefunden:	
C = 82,44	82,58	82,33	82,20
H = 6,87	6,77	6,74	7,01
N = 10,68	10,74	10,62	—

Der Körper $C_{18}H_{18}N_2$ bildet sehr schöne weisse, perl-

mutterglänzende Schuppen, die sich in Alkohol, Benzol und Schwefelkohlenstoff leicht lösen.

Er besitzt einen starken aromatischen Geruch und ist sehr elektrisch, so dass er beim Reiben in einem Achatmörser nach allen Richtungen hin zerstäubt.

Der Schmelzpunkt dieses Köpsers liegt bei 86°.

Ueber die Constitution dieser Verbindung kann ich leider bis jetzt nichts Bestimmtes sagen, da derselbe mit Reagentien keine Veränderungen zeigt. Ich hoffe jedoch, dass es mir bei weiterem Studium dieses Körpers, sowie auch des entsprechenden Productes, welches bei der trockenen Destillation des schleimsauren Anilins entsteht und dem die Formel $C_{16}H_{14}N_2$ zukommt, gelingen wird später Genaueres hierüber berichten zu können.

Schliesslich ergreife ich mit Freuden die Gelegenheit meinem Lehrer, Herrn Dr. Robert Sachsse, der mich bei meiner Arbeit mit seinem Rath unterstützte, meinen Dank zu sagen.

Ueber Darstellung und Eigenschaften des Goldchlorürs;

von

Georg Leuchs.

In Berzelius' Lehrbuch der Chemie 5. Aufl. ist zur Darstellung von Goldchlorür vorgeschrieben, das Chlorid in einer offenen Porzellanschale unter Umrühren auf 180° bis 200° zu erhitzen; neuere Werke, so Otto's Lehrbuch IV. Aufl., Muspratt u. a. schreiben dagegen 150° vor. Da ich zu verschiedenen Malen 400—500 Gramme dieser Goldverbindung darzustellen hatte, so bin ich in der Lage

über die Richtigkeit der einen oder andern dieser abweichenden Angaben berichten zu können.

Erhitzt man Goldchlorid unter Umrühren in einer offenen Porzellanschale auf 150°, so geht wenig Chlor fort und man erhält nach mehrtägigem Erhitzen einen schmutzig grünlichen Körper. Ein hellgelblicher Körper ist nicht zu erhalten, und die Chlorentwicklung geht ununterbrochen fort, obgleich das Aufhören derselben nach den Lehrbüchern das Ende der Ueberführung in Chlorür anzeigen soll. Unter diesen Umständen hört die Chlorentbindung erst auf, nachdem alles Chlorür in metallisches Gold zersetzt ist.

Giebt man dagegen dem Sandbade eine Temperatur von 180—200° und sorgt dafür, dass durch Umwenden und Reiben mit dem Pistill stets neue Mengen Chlorid an die Wandungen der Schale kommen, und Klümpchen zertheilt werden, so ist die Entbindung von Chlor eine sehr rasche, das flüssig gewordene rothe Chlorid wird zunächst braunroth, dann schmutzig braun, gelbbraun und trocken, nach weiterem Erhitzen grünlich und schliesslich rein gelb. Die Arbeit ist auf diese Weise in wenig Stunden vollendet und kann die Temperatur des Sandbades im Anfange auf 230—300° gesteigert werden, wenn nur für gehörige Vertheilung Sorge getragen wird. Sowie die Masse grünlich wird, lässt man die Temperatur auf 230, dann auf 200 und 180° sinken. Die Chlorentwicklung hört auch hierbei nicht auf, und das Ende des Processes ist nur an den Farbenübergängen zu erkennen. Sobald das heisse Pulver rein satt gelb geworden, nimmt man es vom Feuer, reibt mit dem Pistill so lange, bis der Chlorgeruch verschwindet und schliesst es sofort in ein Glas. Nach dem Abkühlen ist das Product rein gelblichweiss.

Die je nach der Darstellung verschieden gefärbten Producte können entweder verschieden gefärbte Modificationen ein und desselben Körpers sein oder wahrscheinlicher fremde Verbindungen enthalten. Zur Entscheidung dieser Frage wurde die Verbindung analysirt. Ich benutzte

dazu das Verhalten derselben zu Wasser. Dasselbe zersetzt es nach und nach in Gold und Goldchlorid ($3\,AuCl = 2Au + AuCl_3$ und zwar desto rascher, je wärmer es ist. Wendet man dagegen Wasser von 2° an, so kann dasselbe über dem Chlorür mehrere Minuten stehen, ohne dass Chlorid in Lösung geht, vorausgesetzt, dass es nicht an und für sich chloridhaltig ist. Bei 170—200° dargestelltes Chlorür lässt, wenn es rein gelblich-weiss ist, kein Chlorid in Lösung gehen, ist es dagegen noch grünlich, so färbt sich das Wasser sofort gelb; dasselbe findet statt bei dem schmutzig grünlichen bei 150° erhaltenen Product.

Die grünliche Farbe ist daher durch einen Gehalt von Chlorid bedingt.

Das in Lösung gegangene Chlorid kann nach Abscheidung des Goldes durch Zink maasanalytisch bestimmt, auf gleiche Weise der Chlorgehalt des rückständigen Chlorürs ermittelt, jenes auf Chlorid, dieses auf Chlorür berechnet und der etwaige Goldgehalt durch Differenz bestimmt werden. Auf diese Weise ermittelte ich die Zusammensetzung eines bei 150° erhaltenen Products „a“ und zweier bei 200—300° dargestellten Chlorüre „b“, von grünlicher, „c“ von rein hellgelblicher Farbe, ferner eines überhitzten Productes „d“:

a	b	c		d
94,00%	96,88	99,76	Goldchlorür	51,50
4,07	2,10	—	Goldchlorid	—
1,93	1,02	0,24	Gold	48,50
100,00	100,00	100,00		100,00

Die auffallende Erscheinung, dass bei 150° stets chloridhaltiges Product oder wenn lange genug erhitzt wurde stets metallisches Gold erhalten wird, erklärt sich durch die lange fortdauernde Einwirkung des Feuchtigkeitsgehalts der Atmosphäre. Selbst bei Anwendung von 200° ist der nachtheilige Einfluss feuchter Witterung bemerkbar, ungleich mehr aber bei niedriger Temperatur von 160°, bei welcher die Einwirkung der Atmosphäre ungleich länger andauert. Die Feuchtigkeit der Atmosphäre wird vom hygroskopischen Chlorid absorbirt, zersetzt das

gebildete Chlorür in metallisches Gold und Chlorid, ersteres wird von Neuem zersetzt, daher die andauernd grünliche Färbung und die fortwährende Chlorentwicklung, daher die schliesslich vollständige Goldreduction.

Nachweisung von Wasser in aetherischen Oelen;

von Demselben.

Alle durch Wasser aus den Pflanzentheilen destillirten aetherischen Oele enthalten auch dann Wasser, wenn sie vollkommen klares Ansehen zeigen.

Setzt man solchen Oelen ihr mehrfaches Volumen Petroleumaether (sogen. Benzin) zu, so tritt sofort eine Trübung von sich ausscheidenden Wassertröpfchen ein, welche desto stärker ist, je grösser der Wassergehalt der aetherischen Oele.

Auf diese Weise wurden die folgenden Oele untersucht und zeigten sich wasserhaltig:

Lavendel-, Nelken-, Spik-, Zimmt-, Rosmarin-, Sassafras-, Wachholderöl, ferner Citronen- und Bergamottöl Spuren Wasser enthielten: Portugallöl und das Oel der Gaultheria procumbens; wasserfrei waren dagegen: Terpentin-, Cedern-, Citronen-, Rauthen- und Bernsteinöl.

Zufällige Bildung von rosolsaurem Kalk;

von Demselben.

Beim Aufbrechen eines mit Theerpappe überzogenen Daches zeigte sich die unmittelbar darunter befindliche Kalkmörtelschicht an solchen Stellen tief roth gefärbt, wo

wenig atmosphärische Feuchtigkeit zutreten konnte. Der färbende Theil war in Wasser und Weingeist mit tief rother Farbe löslich und aus der wässerigen Lösung durch Salzsäure mit gelbrother Farbe fällbar; der durch Lösen in Wasser und Fällen mit Salzsäure erhaltene reinere Farbstoff zeigte sich unlöslich in Wasser, Schwefelkohlenstoff und Benzin, löslich in Aethyl- und Methyl-Weingeist, in Nitrobenzol, in mit Alkalien und kalischen Erden versetztem Wasser, in letzterem mit tiefrother Farbe, bildete mit Salpetersäure eine gelbe, Pikrinsäure enthaltende Masse und zeigte auch die übrigen für die Rosolsäure Runge's charakteristischen Reactionen. Es war daher aus den Bestandtheilen des Theers Rosolsäure in den Kalkmörtel übergegangen.

Nürnberg, im Juni 1872.

Ueber die Producte der Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von Phosgenaether und Jodaethyl;

von

A. Geuther.

In der Nachricht über ihre Versuche mit Phosgenaether geben Wilm und Wischin[1]) an, dass sich derselbe mit Natrium gerade auf in Kohlenoxyd, Kohlensäureaether und Chlornatrium spaltet und dass höchst wahrscheinlich aus diesem Grunde ihre Versuche, ein- zwei- und dreibasische Säuren synthetisch durch Eintragen von Natrium in ein Gemenge von Phosgenaether und den Haloidverbindungen der einatomigen, zweiatomigen und dreiatomigen Alkoholradicale darzustellen, nicht gelungen

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **147**, 153.

seien. Etwas Näheres über diese Versuche wird aber nicht berichtet. Da ich der Meinung war, dass bei der Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von Phosgenaether und Jodaethyl jedenfalls besondere durch Substitution hervorgehende Producte entstehen würden, wenn auch nicht gerade die von Wilm und Wischin erwarteten, so habe ich Herrn Dr. Franz Matthey veranlasst, diese Reaction näher zu studiren. Seine Resultate, welche sich auf das nähere Studium der dabei erhaltenen nicht sauren Producte beschränken, bilden den Inhalt dieser ersten Mittheilung.

Natrium wirkt auf Phosgenaether für sich der Hauptsache nach in der von Wilm und Wischin angegebenen Weise ein, es entsteht Natriumchlorid, Kohlenoxyd und Kohlensäureaether, daneben aber auch aethylkohlensaures Salz und eine geringe Menge oxalsaures Salz, welche beide Körper als Producte der Einwirkung von Natrium auf Kohlensäureaether gekannt sind[1]).

Fügt man 2,5 Grm. Natrium in möglichst dünnen Scheibchen zu der Mischung von 10 Grm. Phosgenaether und 20 Grm. Jodaethyl, welche sich in einem Kochfläschchen befindet, so tritt rasch Erwärmung des Gemenges ein und man hat sofort die Verbindung mit einem umgekehrten Kühler herzustellen, um Substanzverlust zu vermeiden. Die anfänglich nur schwache Gasentwicklung steigert sich rasch nach einigen Minuten und wird, wenn

[1]) Vergl. Jenaer Zeitschrift für Med. u. Naturw. 4, 260. Eine andere Einwirkung als das Natrium übt Zink auf den Phosgenaether; derselbe wird nämlich beim Erhitzen damit am umgekehrten Kühler im Wasserbade noch unter seinem Siedepunkt hauptsächlich in Aethylchlorid und Kohlensäureanhydrid zersetzt, ohne dass am Zink eine Veränderung zu bemerken wäre. Es ist dies dieselbe Zersetzung, welche der Phosgenaether nach Wilm und Wischin erfährt, wenn er für sich bis gegen 150° erhitzt wird. Das gleichzeitige Auftreten aber von Chlorwasserstoff zeigt noch eine andere Zersetzung an, welche vielleicht unter Entstehung von Leuchtgas vor sich geht. Amalgamirtes Zink und Zinkstaub wirken ebenso, letzterer aber bei niedrigerer Temperatur. Platinschwamm übt diese Wirkung nicht.

man nicht bald für gute Abkühlung durch kaltes Wasser gesorgt hat, sogar stürmisch. Das sich entwickelnde Gas brennt an der Spitze mit leuchtender, unten mit blauer Flamme. Es enthält nur Spuren von Kohlensäureanhydrid, dagegen viel Kohlenoxyd und wahrscheinlich auch eine grössere Menge von Aethyl. Nach Verminderung der Gasentwicklung kann die Reaction durch Erhitzen im Wasserbade auf 60—70° zu Ende geführt werden. Wird der Rückstand im Kölbchen mit Wasser behandelt, so scheidet sich ein auf der Salzlösung schwimmender öliger Körper ab, der mit Aether aufgenommen werden kann. Nach Abdestilliren des Letzteren bleibt er wieder zurück und zeigt der Rectification unterworfen einen von 100 bis 250° steigenden Siedepunkt. Um grössere Mengen desselben zu erhalten, wurde nach mehreren Versuchen folgende Art der Darstellung als die zweckmässigste erkannt.

Man umgiebt das Kölbchen, worin sich die oben angegebenen Mengen von Phosgenaether und Jodaethyl befinden, mindestens mit Eiswasser, noch besser mit einer Kältemischung, und fügt erst nach einiger Zeit das Natrium in möglichst dünnen Scheibchen und möglichst rasch zu, verbindet sofort das Gefäss mit einem weiten umgekehrten Kühler, den man mit Eiswasser versehen hat und lässt durch das offene Ende desselben etwa 20 Grm. gewöhnlichen wasserfreien Aether dazu fliessen. Dieser leitet die Einwirkung sofort ein und vermindert die Heftigkeit derselben. Nach Verlauf von 15—20 Minuten ist dieselbe nahezu beendigt und nun kann der Kolben allmählich im Wasserbade auf 70—80° erhitzt werden. Nach Verlauf von etwa einer Stunde kann die Operation als beendigt angesehen werden. Nur bei Anwendung einer Kältemischung ist es möglich 15 oder höchstens 20 Grm. Phosgenaether auf einmal zu verwenden. Der Kolbenrückstand wird mit Aether wiederholt ausgezogen, der aetherische Auszug mit etwas Wasser gewaschen, über Chlorcalcium völlig entwässert und der Aether aus dem Wasserbade vorsichtig abdestillirt. Letzterer enthält das noch unverändert gebliebene Jodaethyl, während der Rückstand,

dessen Menge bei Anwendung von 10 Grm. Phosgenaether höchstens 3,5 Grm. betrug, das Höhersiedende darstellt. Gegen 600 Grm. Phosgenaether wurden auf diese Weise behandelt.

Bei der mit der Gesammtmenge des erhaltenen höher siedenden Productes vorgenommenen Rectification stieg das Thermometer von 100—360°, es blieb dann noch neben abgeschiedener Kohle eine braune zähflüssige in Aether lösliche Masse in geringer Menge zurück, die nicht weiter untersucht wurde. Durch wiederholte Destillation, wobei immer unter Ausscheidung von Kohle noch geringe Mengen Höchstsiedendes übrig blieben, konnte der Siedepunkt des schliesslich unverändert Destillirenden bis auf 260° erniedrigt werden. Was über dieser Temperatur überging, lies keinen constanten Siedepunkt bemerken, während bei dem bis dahin Destillirenden 3 Siedepunkte erkennbar schienen, nämlich einer bei 120—130°, ein anderer bei 180—190° und ein dritter bei 250—260°.

Die sehr nahe liegende Vermuthung, dass das zwischen 120 und 130° Destillirende, welches mehr als die Hälfte der Gesammtmenge ausmachte, der Hauptsache nach aus Kohlensäureaether bestehe, hat sich durch die Untersuchung bestätigt. Das bei 120°, dem Siedepunkt des Kohlensäureaethers Uebergegangene, wurde analysirt:

0,2726 Grm. gaben 0,5308 Grm. Kohlensäure, entspr. 0,1448 Grm. = 53,1 p.C. Kohlenstoff und 0,2145 Grm. Wasser, entspr. 0,0238 Grm. = 8,8 p.C. Wasserstoff.

Da dieses Resultat der Zusammensetzung des Kohlensäureaethers, welcher 50,8 Proc. Kohlenstoff und 8,5 p.C. Wasserstoff enthält, nicht genau entsprach, so wurde wiederholt rectificirt und wieder analysirt. Gefunden wurden einmal 51,3 Proc. Kohlenstoff und 8,8 Proc. Wasserstoff. Diese immer noch bestehende nicht unwesentliche Abweichung der analytischen Resultate von den berechneten führte zur Vermuthung, dass die ihren sonstigen Eigenschaften nach sich als Kohlensäureaether charakterirende Substanz noch mit einem kohlenstoff- und wasserstoffreicheren Körper gemengt sein müsse, der sich durch

Destillation nicht entfernen lasse, eine Vermuthung, die sich vollständig bewahrheitete.

Um dieses vermuthete Product, welches durch Rectification des Kohlensäureaethers daraus abzuscheiden nicht gelang, zu erhalten, wurde die Gesammtmenge des Letzteren durch Kochen mittelst überschüssiger Natronlauge in einem mit einem umgekehrten Kühler verbundenen Kolben vollständig zersetzt. Die übrig gebliebene auf der wässrigen Lösung schwimmende ölige Flüssigkeit wurde von jener getrennt und zur Entfernung etwa darin enthaltenen Alkohols mit Calciumchloridlösung geschüttelt, entwässert und rectificirt. Sie ging zwischen 100 und 180° über, das niedrigst übergehende enthielt noch Alkohol. Die zwischen 130 und 140° übergegangene Portion wurde analysirt und ergab: 68,9 p.C. Kohlenstoff und 12,7 p.C. Wasserstoff; die höchstsiedende bei 179° destillirte Partie wurde gleichfalls analysirt und ergab: 66,5 p.C. Kohlenstoff und 10,9 p.C. Wasserstoff. Diese beiden Producte, welche dem Kohlensäureaether beigemengt waren, sind also kohlenstoff- und wasserstoffreicher als dieser und erklären die bei der Analyse desselben gefundenen Abweichungen. Da ihre Menge indess zu gering war, um eine völlige Trennung durch Destillation zu gestatten, so wurde von dieser hier Abstand genommen. Dass beide noch keine reinen Producte waren, geht aus den analytischen Resultaten hervor, welche zu keinen einfachen Formeln führen.

Die Trennung der über 130° siedenden Producte durch fractionirte Destillation war äusserst schwierig und mühsam. Nach wochenlangem Rectificiren wurden ausser den immerhin noch beträchtlichen Zwischengliedern 2 Portionen erhalten, welche als möglichst rein angesehen werden konnten, eine solche, welche bei 179° destillirte und eine solche, welche bei 249° überging. Beide waren gelb von Farbe und wurden analysirt.

Das bei 179° Uebergegangene ergab: 64,0 p.C. Kohlenstoff und 11,1 p.C. Wasserstoff; nach nochmaliger Rectification aber: 64,7 p.C. Kohlenstoff und 10,8 p.C. Wasserstoff; und nach einer dritten Rectification dieselben Resultate.

Das bei 249° Uebergegangene ergab: 72,0 p.C. Kohlenstoff und 10,2 p.C. Wasserstoff und nach nochmaliger Rectification: 72,2 Proc. Kohlenstoff und 10,1 p.C. Wasserstoff.

Da diese beiden Producte eine saure Reaction zeigten und ausser ihrem Siedepunkte kein Kriterium vorhanden war, woraus sich ihre Reinheit ergeben hätte, im Gegentheil die Vergleichung der gewonnenen analytischen Resultate des bei 179° Destillirten mit denen, welche das aus dem Kohlensäureaether nach der Behandlung mit Natronlauge erhaltene Product von eben dem Siedepunkt ergab, ihre Unreinheit wahrscheinlich machte, so wurden dieselben mit überschüssiger starker Natronlauge unter häufigem Umschütteln in zugeschmolzenen Röhren im Wasserbade so lange erhitzt, als noch eine Abnahme ihres Volums zu bemerken war, darauf von der Natronlauge getrennt, mit Calciumchloridlösung gewaschen und entwässert. Durch die Natronlauge hatte sich bei beiden das Volum vermindert, am meisten war dies bei dem bei 179° Destillirenden der Fall und durch Kochen der Natronlauge konnte bei beiden eine wie Alkohol riechende Flüssigkeit überdestillirt werden, welche sich nach wiederholter Rectification über Aetzkalk auch als gewöhnlicher Alkohol erwies. Derselbe konnte nichts anderes, als das Zersetzungsproduct einer Substanz sein, welche dem bei 179° Siedenden in grösserer, dem bei 249° Siedenden in geringerer Menge beigemengt war, und deren Siedepunkt also offenbar zwischen den Siedepunkten beider Producte, aber näher an 179° als an 249° liegen musste. Als die so gereinigten öligen Producte nun wieder destillirt wurden, ging bei beiden, bei dem von 179° Siedepunkt aber mehr als bei dem von 249° Siedepunkt, eine Partie schon zwischen 130 und 140° über, ganz von der Art, wie sie schon bei der Zersetzung des Kohlensäureaethers durch Natronlauge erhalten worden war. Dasselbe musste also ein zweites Zersetzungsproduct jener Substanz sein, die schon den Alkohol geliefert hatte. Als drittes Zersetzungsproduct fand sich bei der Natronlauge noch Kohlensäure. Nach dieser Erfahrung wurden nun auch die Zwischenglieder

von 150—179° und von 180—249° Siedepunkt der gleichen Behandlung mit Natronlauge unterworfen und dieselben 3 Producte: Alkohol, Kohlensäure und das zwischen 130 und 140° Siedende erhalten. Die Menge des letzteren Productes war im Ganzen nun so bedeutend geworden, dass eine vollkommene Reindarstellung möglich war. Dasselbe erwies sich als dasselbe

Diaethylaceton,

welches Frankland und Duppa[1]) durch Zersetzung des Diaethyldiacetsäureaethers mittelst alkoholischer Kalilösung oder mittelst Barytwasser neben Kohlensäure und Alkohol erhalten haben. Die Analyse einer zwischen 134 und 138° übergegangenen Partie ergab 73,6 p.C. Kohlenstoff und 12,2 p.C. Wasserstoff. Die Formel: $C_7H_{14}O$ erfordert: 73,7 p.C. Kohlenstoff und 12,3 p.C. Wasserstoff.

Frankland und Duppa geben den Siedepunkt ihres Diaethylacetons zu 137,5 bis 139° an und das spec. Gewicht bei 22° zu 0,817. Das von der analysirten Substanz beobachtete spec. Gewicht war 0,820 bei 13°. Die Verbindung besitzt ausserdem auch noch den übereinstimmenden Geruch, so dass an der Idendität beider Producte wohl nicht gezweifelt werden kann.

Da nun das Diaethylaceton zugleich mit Alkohol und Kohlensäure durch Einwirkung starker Basen aus dem Diaethyldiacetsäureaether entsteht, und da auch diese drei Körper gleichzeitig als Zersetzungsproducte unter analogen Umständen in unserem Falle auftraten, so ist es sehr wahrscheinlich, dass auch unter den öligen Producten Diaethyldiacetsäureaether, dessen Siedepunkt nach Frankland und Duppa bei 210—212° liegt, mit enthalten war, und dieser Aether also ein unmittelbares Product der Einwirkung von Natrium auf ein Gemenge von Phosgenaether und Jodaethyl ist. Beinahe zur Gewissheit wird dieser Schluss aber durch die Vergleichung der nun erhaltenen analytischen Resultate der übrigen Substanzen mit den früher gewonnenen.

[1]) Ann. Chem. Pharm. 138, 212.

Durch erneuete vielfache Rectificationen des vor der Behandlung mit Natronlauge bei 179° siedenden Productes konnte eine Aenderung der Siedetemperatur nicht wahrgenommen werden. Die auch jetzt noch bei 179° (corr. bei 182,5°) siedende ölige Flüssigkeit gab aber bei der Analyse folgende Resultate:

0,1965 Grm. lieferten 0,4955 Grm. Kohlensäure und 0,1998 Grm. Wasser, entspr. 0,13514 Grm. = 68,8 p.C. Kohlenstoff und 0,0222 Grm. = 11,3 p.C. Wasserstoff.

Nachdem die Substanz noch wiederholt rectificirt worden war, ergab sie folgende Zahlen:

0,1714 Grm. lieferten 0,4350 Grm. Kohlensäure und 0,1725 Grm. Wasser, entspr. 0,11864 Grm. = 69,2 p.C. Kohlenstoff und 0,019167 Grm. = 11,2 Proc. Wasserstoff.

Aus diesen Resultaten leitet sich für die Substanz die Formel: $C_9H_{18}O_2$ ab.

	ber.	gef.		Vor der Behandlung mit Natronlauge wurden erhalten:	
C_9	= 68,4	68,8	69,2	64,0	64,7
H_{18}	= 11,4	11,3	11,2	11,1	10,8
O_2	= 20,2	—	—	—	—
	100,0				

Die Verbindung ist im reinen Zustande fast farblos, besitzt einen an Terpenthin erinnernden Geruch und einen brennenden hintennach bittern Geschmack. Ihr spec. Gewicht wurde bei 12° zu 0,898 gefunden. Beim Erhitzen mit concentrirter Natronlauge bleibt sie unverändert. Sie reagirt neutral. Ueber den chemischen Charakter derselben lässt sich nichts mit Bestimmtheit angeben, wahrscheinlich ist sie ein acetonartiger Körper. Vom Diaethylaceton: $C_7H_{14}O$ unterscheidet sie sich in der Zusammensetzung durch ein Mehr von C_2H_4O.

Die Rectification des früher bei 249° siedenden Productes ergab, dass auch hier der Siedepunkt durch die Behandlung mit Natronlauge nicht verändert worden war, wohl aber die Zusammensetzung.

0,2162 Grm. des bei 249° übergegangenen Antheils ergab 0,6114 Grm. Kohlensäure und 0,2133 Grm. Wasser, entspr. 0,16675 Grm. = 77,1 p.C. Kohlenstoff und 0,0237 Grm. = 11,0 p.C. Wasserstoff.

0,2770 Grm. des noch wiederholt rectificirten Productes lieferten 0,7949 Grm. Kohlensäure und 0,2737 Grm. Wasser, entspr. 0,21679 Grm. = 78,3 p.C. Kohlenstoff und 0,03041 Grm. = 11,0 p.C. Wasserstoff.

Aus diesen Resultaten lässt sich für das Product die Formel: $C_{20}H_{34}O_2$ ableiten.

	ber.	gef.		Vor der Behandlung mit Natronlauge wurden erhalten:	
C_{20}	= 78,4	77,1	78,3	72,0	72,2
H_{34}	= 11,1	11,0	11,0	10,2	10,1
O_2	= 10,5	—	—	—	—
	100,0				

Diese Verbindung ist ein gelbliches Oel, das beim jedesmaligen Destilliren unter Bräunung eine geringe Zersetzung erleidet. Im Geruch und Geschmack ist es der vorhergehenden Verbindung verwandt. Sein spec. Gewicht wurde bei 12^0 zu 0,934 gefunden. Es ist dickflüssig und bei Winterkälte zähe. Ueber seine chemische Natur lässt sich ebenfalls nichts Bestimmtes aussagen, seine Formel setzt sich zusammen aus $2\,C_7H_{14}O$ (Diaethylaceton) + $3\,C_2H_2$.

Vergleicht man die analytischen Resultate, welche vor der Reinigung der beiden letzteren Producte mittelst Natronlauge erhalten wurden mit denen, welche nach der Reinigung damit erhalten sind, so ergiebt sich, dass früher eine bedeutend geringere Menge Kohlenstoff und eine geringere Menge Wasserstoff gefunden wurde, als es der Fall sein musste, wenn das frühere Product noch mit Diaethyldiacetsäureaether $C_{10}H_{18}O_3$, welcher nur 64,5 p.C. Kohlenstoff und 9,7 p.C. Wasserstoff enthält, verunreinigt war. Dieser Thatbestand, zusammen mit dem oben Seite 166 angegebenen macht also das Vorhandensein des Diaethyldiacetsäureaethers unter den Producten der Einwirkung des Natriums auf das Gemenge von Phosgenaether und Jodaethyl fast zur Gewissheit.

Ueber die nähern Bestandtheile des Knochenphosphates;

von

Dr. Carl Aeby,

Privatdocent an der Hochschule Bern.

In einer frühern Abhandlung (Bd. 5, 308) wurde die Thatsache, dass der frische Knochen eine verhältnissmässig weit grössere Menge Kohlensäure als das entsprechende Gewicht Knochenerde, die letztere dagegen nach der Darstellung durch das gewöhnliche Glühverfahren einen Ueberschuss von $^1/_8$ Aequiv. Kalk zu den 3 Aequivalenten Kalk des Orthophosphates besitzt, auf den Umstand zurückgeführt, dass ein grosser Theil der Kohlensäure als constituirender Bestandtheil des Phosphates auftritt, und als Beweis dieser Ansicht wurde die Thatsache hingestellt, dass fossiler Knochen, nach vollständiger Verwesung aller organischen Substanz, also nach auf natürlichem Wege erfolgter Calcination, noch unter Glühhitze unter Abgabe von Kohlensäure und Wasser genau dieselbe Zusammensetzung und dasselbe Gewicht wie nach dem Glühen und Behandeln mit kohlensaurem Ammoniak annimmt.

Die weiteren Untersuchungen haben nächstdem einen Gehalt des Phosphates an Krystallwasser dargethan und für Krystallwasser, basisches Wasser und constituirende Kohlensäure stöchiometrisch bestimmte Gewichtsverhältnisse nachgewiesen und dadurch für die Ableitung einer rationellen Formel die bestimmtesten Anhaltspunkte geboten.

Es ist ersichtlich, dass die Feststellung dieser Verhältnisse die absolute Reinheit des Untersuchungsmaterials zunächst an organischen Substanzen erfordert. Von den vielen fossilen Substanzen, die mir zur Verfügung standen,

erwiesen sich nur die Stücke eines fossilen Elfenbeins aus Diluvialgerölle für geeignet, indem die Auflösung in verdünnten Säuren die hinlängliche Reinheit von infiltrirten Stoffen, wie Eisenoxyd, Gyps, Thon u. dergl. und die empfindliche Probe mit Chromsäure die vollständige Abwesenheit aller organischen Substanzen ausser Zweifel stellte.

Behufs Feststellung des Gehaltes an Krystallwasser wurde besagte Substanz gepulvert, in flach ausgebreiteter Schicht im Platintiegel über Schwefelsäure bis zu constantem Gewicht getrocknet und im Luftbad, unter gradweiser Steigerung der Temperatur, schliesslich auf 200° erhitzt, bis sich keine Gewichtsabnahme mehr zeigte. Die nachfolgende Behandlung mit kleinen Quantitäten destillirten Wassers hatte bedeutende Erwärmung zur Folge, und nach dem Trocknen über Schwefelsäure zeigte die Masse wieder genau ihr ursprüngliches Gewicht; durch diese beiden Thatsachen ist der Austritt und die Wiederaufnahme von Krystallwasser genügend constatirt.

Wurde die Temperatur von 200° auf annähernd 250° gesteigert, so erfolgte aufs Neue langsame und gleichzeitige Entbindung von Wasser und Kohlensäure, welche nach 6stündigem Erhitzen auf 450° nach Verlust ganzer Gewichtsprocente ihr Ende erreichte. Die Masse hatte nach dieser Zeit genau dieselbe Zusammensetzung und dasselbe Gewicht angenommen, welches sie selbst nach heftigem Glühen und nachfolgender Behandlung mit kohlensaurem Ammoniak zeigte. Es ist bezeichnend, dass weder Wasser noch Kohlensäure, welche bei der gegebenen Temperatur von 250°—450° entweichen, auch bei lange dauernder Einwirkung einer Lösung von kohlensaurem Ammoniak, restituirbar sind, während das Krystallwasser in den verschiedensten Stadien der Zersetzung, selbst nach mehrstündigem Erhitzen auf 450°, immer wieder in denselben Mengen aufgenommen, und der bei Glühhitze zerlegte, dem Kalkphosphat mechanisch beigemengte kohlensaure Kalk, durch eine Lösung von kohlensaurem Ammoniak mit Leichtigkeit restituirt wird.

Zu diesen gewichtigen Gründen für die ungleiche chemische Funktion genannter Stoffe tritt noch als dritter Grund der Nachweis eines bedeutenden Ueberschusses an Kalk in der Knochenasche, der sich zu den 3 Aequivalenten Kalk im Orthophosphat addirt und die Richtigkeit der Annahme von Krystallwasser, basischem Wasser und constituirender Kohlensäure als nähere Bestandtheile des Phosphates ausser Zweifel setzt.

Es sind demnach constituirende Bestandtheile des Phosphates, welche bei der Darstellung der Knochenasche verloren gehen, und einen Ausfall an Masse bedingen, welcher in den gewöhnlichen Knochenanalysen als organische Substanz in Rechnung gebracht ist.

Führt man die gefundenen Gewichte auf das Molekulargewicht des Orthophosphates = 155 zurück, so stellt sich als Schlussresultat ein einfaches Zahlenverhältniss zum Molekulargewicht der betreffenden Stoffe heraus; die erhaltenen Zahlenwerthe von 4,78 Theilen Krystallwasser, 3,20 Th. basischem Wasser, 4,02 Th. constituirender Kohlensäure und 9 Th. überschüssigem Kalk stellen $^1/_2$ Molekül Krystallwasser, $^1/_3$ Mol. bas. Wasser, $^1/_3$ Mol. überschüssigen Kalk, und $^1/_6$ Mol. constituirende Kohlensäure dar, woraus folgt, dass das Phosphat der Knochen einen höchst complicirten Atomcomplex darstellt, für welchen die Formel des Orthophosphates sechsfach zu nehmen ist.

Die Vorgänge beim Erhitzen zeigen uns dieses Atomaggregat in einer Art von Entmischung, die bis jetzt auf dem Gebiete der unorganischen Chemie einzig dasteht, aber in ihren Consequenzen auf das gesammte Gebiet der Mineralchemie angewendet die bedeutendsten Aufschlüsse über die Constitution der Mineralkörper und das Wesen der Metamorphose verspricht.

Ueber die Molekular- und Körperfarbe der Metalle, insbesondere des Goldes und über die blaue Verbindung des Schwefels mit Schwefelsäure;

von

W. Stein.

Die Molekularfarbe der Metalle ist von ihrer Körper- oder Oberflächenfarbe verschieden, d. h. sie sind im höchst feinzertheilten Zustande anders gefärbt als in zusammenhängenden Stücken. Dass durch eine weitgehende Zertheilung der Glanz verloren geht, erklärt sich aus dem Verschwinden spiegelnder Flächen. Wie es aber kommt, dass zugleich eine Aenderung der Farbe eintritt, wird erst dann vollkommen klar werden, wenn wir über das Verhalten der kleinsten Körpertheilchen zum Lichte überhaupt bestimmtere Vorstellungen gewonnen haben werden. Unbeschadet dessen kann man, wie ich glaube, schon jetzt aus den bekannten, oder doch leicht zu beobachtenden Erscheinungen die Regel heraus erkennen, dass mit dem Grade der Zertheilung die Farbe der Metallmoleküle dunkler wird. Mit andern Worten heisst dies, dass von den Metallmolekülen um so weniger weisses Licht zurückgeworfen wird, je kleiner sie sind. Das weisse Licht verschwindet also; wir sagen, es wird absorbirt. Ist das Licht eine besondere Art der Atombewegung, so geht hierbei Bewegung verloren. Was wird aus ihr? — Vergleichen wir spiegelnde Flächen mit solchen im Zustande der Zertheilung befindlichen Körpern, von denen wir sagen, dass sie das Licht absorbiren, so finden wir, dass ihr verschiedenes Verhalten zum Lichte mit einer zweiten Verschiedenheit verbunden ist; denn die spiegelnde Fläche wird nicht merklich warm, während der lichtabsorbirende Körper sich wahrnehmbar erwärmt. Aehnlich verhalten sich weisse und gefärbte Flächen überhaupt.

Hierin liegt, wie ich glaube, die Antwort auf unsre Frage, die, allgemein ausgedrückt, so lautet: Wenn beim Uebergange des weissen Lichtes in farbiges ein Theil der Lichtbewegung verschwindet, so wird Wärme erzeugt. Wo aber Wärme auftritt, da muss Kraft verwendet worden sein, und im vorliegenden Falle kann man sich denken, dass sie verbraucht worden sei, entweder um die Körperatome in farbige Luftschwingung von geringerer Schwingungszahl als das weisse Licht direct zu versetzen, oder durch das Interferiren von Lichtwellen, oder endlich durch beides zugleich. Dass es sich bei den Lichterscheinungen in der That um eine Kraftwirkung handelt, beweist am deutlichsten das Verhalten durchsichtiger Körper gegen das atmosphärische Licht unter verschiedenen Einfallswinkeln. Beruht die Durchsichtigkeit im Allgemeinen darauf, dass die Atome durchsichtiger Medien mit Leichtigkeit von den atmosphärischen Lichtschwingungen in eine gleiche Bewegung versetzt werden [1]), etwa so wie selbsttönende Saiten durch atmosphärische Tonschwingungen, so bestätigt das angezogene Verhalten nur, was für andere Fälle längst bekannt ist, dass die Kraftwirkung, welche von den atmosphärischen Lichtwellen ausgeht, in normaler Richtung am grössten ist, dass sie aber um so mehr geschwächt wird, je mehr sie von der normalen Richtung abweicht. Ja es kann, wie man weiss, bei einer gewissen Grösse des Einfallswinkels, welche nach der Schwingungsfähigkeit der Körperatome veränderlich ist, dahin kommen, dass gar kein Licht mehr durch das betreffende Medium hindurchgeht, sondern Alles zurückgeworfen wird. In diesem Verhalten liegt die Erklärung dafür, dass durchsichtige feste und flüssige Körper, wenn sie fein zertheilt werden, ihre Durchsichtigkeit verlieren,

---

[1]) Man könnte die lichtschwingenden Körper allgemein photokinetische oder kurz kinetische nennen, dann würden die durchsichtigen eukinetisch oder diakinetisch; solche, welche nicht in Lichtschwingung versetzt werden akinetisch und solche, welche nur schwierig oder unvollkommen schwingend werden, allokinetisch oder weil sie gefärbt sind, chrookinetisch heissen können.

sowie alle poröse Körper undurchsichtig sind. Da Vergrösserung des Widerstandes dieselbe Folge hat, wie Verminderung der Kraft, so sind solche Körper undurchsichtig (akinetisch), deren Atome auch der normalen Einwirkung der atmosphärischen Lichtwellen einen zu grossen Widerstand entgegensetzen, um in Schwingung zu gerathen. Früher stellte ich mir zwar vor, dass diese Atome hierbei in sogenannte stehende Schwingungen versetzt werden. Wäre diese Ansicht indessen richtig, so müsste doch eine Ursache vorhanden sein, welche verhindert, dass die stehenden Schwingungen in fortschreitende übergehen, und eine solche vermag ich nicht aufzufinden. — Die Zustände, denen wir hier begegnen, haben eine gewisse Aehnlichkeit mit dem Verhalten der Körper gegen die Elektricität, so dass man durchsichtige und undurchsichtige Körper auch als Leiter und Nichtleiter des Lichtes bezeichnen könnte. Ausser diesen giebt es noch Körper, welche weder wirkliche Leiter, noch Nichtleiter des Lichtes sind. Man könnte sie partielle Leiter nennen und sich vorstellen, dass ihre Atome zwar, jedoch nur unvollkommen lichtschwingend werden können. Die weissen Lichtwellen verlieren dadurch einen Theil ihrer Bewegung und es entsteht farbiges Licht. Partielle Leiter (nicht zu verwechseln mit unvollkommenen Leitern) erscheinen demnach stets gefärbt.

Unter den Metallen sind diejenigen mit weisser, oder etwas in's Graue spielender Oberfläche der Kürze wegen zusammen als Nichtleiter zu bezeichnen. Dass nichtsdestoweniger ihre Moleküle gefärbt erscheinen, und zwar mehr oder weniger schwarz, ist bekannt. Wenn man den nächsten Grund der Undurchsichtigkeit der Metalle in der überwiegenden Cohäsionskraft sucht, so könnte man sich versucht fühlen, diese Erscheinung durch den verminderten Widerstand der Atome erklären zu wollen. Schon aus dem, was über das Verhalten durchsichtiger Körper zum Lichte angeführt wurde, ergiebt sich indessen, dass eine solche Erklärung nicht annehmbar sein würde. Es widerspricht ihr aber noch ausserdem die Thatsache, dass die Farbe der Moleküle mit dem Grade der Zertheilung nicht

lichter, wie es nach dieser Ansicht vorausgesetzt werden müsste, sondern dunkler wird. Um sich von der Wichtigkeit dessen zu überzeugen, braucht man nur einen farbigen Körper fein zu pulvern und man wird finden, dass das Pulver stets lichter ist, als ein ganzes Stück; Goldrubinglas von gesättigter Färbung z. B. wird ganz blass schmutzig Rosa. Gerade dieser Umstand deutet vielmehr auf eine andere Ursache, nämlich auf ein Interferiren der Lichtwellen hin. Da kein Grund vorliegt, für die Moleküle der gefärbten Metalle ein anderes Verhalten gegen das Licht als das der ungefärbten ist, vorauszusetzen, so darf man, wie ich glaube, bis eine bessere Erklärung gefunden sein wird, annehmen, dass die Molekularfarbe der Metalle durch Interferiren verursacht oder wesentlich beeinflusst wird; dass dagegen das Aussehen ihrer Oberfläche bedingt ist durch den grössern oder geringern Widerstand, welchen die Atome der Einwirkung der atmosphärischen Lichtwellen entgegensetzen.

Ein ganz besonderes Interesse bieten die Farbenerscheinungen dar, zu denen das Gold Veranlassung giebt. Goldplättchen lassen, wenn sie nach Ehrenberg's Messungen nicht über $^1/_{2000}$''' dick sind, blaues Licht durch sich hindurchgehen. Da die Oberflächenfarbe ein röthliches Gelb ist, so ist das Gold dichroïtisch, und hieraus erklären sich zum Theil die Farben, welche man an Goldniederschlägen beobachtet.

Wenn man durch ein Reduktionsmittel, welches selbst auf die Farbe des Niederschlags nicht verändernd einwirken kann, Goldlösungen reducirt, so gelingt es bei angemessener Regulirung der Verdünnungen den Goldniederschlag in zusammenhängender Schicht an den Wandungen des Glases zu erhalten und den Dichroismus ganz rein zu beobachten. Das durchgehende Licht ist dann indigblau, das reflektirte zeigt die reine Oberflächenfarbe des Goldes. Aus etwas mehr concentrirten Lösungen schlägt sich das Gold in der Regel so nieder, dass es anfänglich in der Flüssigkeit suspendirt bleibt und erst später zu Boden fällt. Während der Suspension erscheint es, so lange nur

wenige Goldtheilchen in der Flüssigkeit sind, bei durchgehendem Lichte, wie der zusammenhängende Niederschlag blau. Bei Vorhandensein grösserer Mengen, sowie nach dem vollständigen Absitzen ist es braun in verschiedenen Tönen. Bisweilen, jedoch selten, sieht man es sogar blaugrün.

Wenn man bei Betrachtung des zusammenhängenden Goldniederschlages das direct durchgehende weisse Licht durch reflektirtes ersetzt, indem man weisses Filtrirpapier möglichst dicht hinter denselben anlegt, so erscheint er blau, selbst wenn man ihn bei direct auffallendem Lichte beobachtet. Dies beweisst, dass die Papierfaser auch, nachdem sie von dem Goldniederschlage bedeckt ist, noch weisses Licht aussendet. Hierdurch findet eine andere bekannte Erscheinung ihre Erklärung. Wenn man nämlich Filtrirpapier mit einer verdünnten Goldlösung tränkt und diese am Lichte eintrocknen lässt, so färbt sich dasselbe endlich blau. Das hierbei reducirte Gold lagert sich unmittelbar auf der Papierfaser ab, welche, wie im vorigen Versuche, weisses Licht durch dasselbe hindurchsendet. Wie es kommt, dass das unter solchen Umständen abgelagerte Gold bisweilen nicht rein blau, sondern manchmal schwärzlich oder röthlich blau gefärbt erscheint, wird aus den nachfolgenden Auseinandersetzungen klar werden.

Beobachtet man einen auf dem ebenen Boden eines Becherglases in möglichst dünner Schicht abgelagerten Goldniederschlag durch die Flüssigkeit hindurch gegen ein Blatt weisses Papier in angemessener Entfernung, so erscheint er nur stellenweise rein, im Uebrigen schmutzig schwärzlich blau. Ersetzt man das weisse Papier durch schwarzes, so erscheint der Niederschlag stellenweise rothgelb, im Uebrigen braungelb. Vermischt man reines Ultramarinblau mit wenig Rothgelb (z. B. Chromorange), so findet man, dass dasselbe schmutzig und dunkler, d. h. schwärzlichblau wird. Mischt man dagegen zu Rothgelb wenig Ultramarin, so erhält man eine gelbbraune Farbe. Die beiden vorgenannten Versuche liessen ganz ähnliche Mischfarben erkennen, die nur in Folge einer Vermischung

von durchgehendem, also blauen, mit reflectirtem, also rothgelben Lichte zu Stande gekommen sein konnten. Im ersten Versuche herrschte, wie es selbstverständlich ist, das durchgehende, im zweiten das reflectirte Licht vor. Die beiden Versuche repräsentiren zwei extreme Fälle, zwischen denen nun mannichfaltige Varianzen von Blau und Rothgelb, darunter auch mit hervortretendem Grün, denkbar sind und wirklich beobachtet werden können, je nachdem man dünnere, oder dichter abgelagerte oder suspendirte Goldniederschläge vor sich hat.

Die Farbe der Goldniederschläge kann indessen noch mannichfaltiger werden durch zwei weitere Umstände. Wenn nämlich eine Goldschicht, um dichroitisch zu sein, nicht dicker sein darf als $^1/_{2000}$''', so müssen diejenigen Theilchen eines Goldniederschlags, welche dicker sind (gewöhnliches Gold), nur die reine Goldfarbe zeigen und es wird in einem solchen Falle in der Farbe des Niederschlags das Gelb vorherrschen. Für den Dichroismus des Goldes besteht jedoch auch nach unten hin eine Grenze, d. h. er verschwindet bei einer gewissen Kleinheit der Moleküle. Zwar ist diese Grenze bis jetzt nicht durch Messungen festgestellt, es lässt sich jedoch voraussetzen, dass sie da liegen werde, wo die Zertheilung des Goldes einen solchen Grad erreicht hat, dass die Interferenzen in Wirksamkeit treten. Denn sobald dies geschieht, müssen die Interferenzfarben mit dem dichroitischen Blau Mischfarben erzeugen. Solches „molekulares" Gold lässt sich in allen den Goldniederschlägen vermuthen, in welchen eine wahrnehmbare Beimischung von Roth sich zeigt; es ist indessen nicht leicht, es im reinen Zustande und ganz frei von dichroitischem Golde zu erhalten. Indem ich einige Tropfen Goldchloridlösung mit einer grössern Menge Alkohol mischte, dann soviel wasserfreies kohlensaures Natron hinzubrachte, bis die Flüssigkeit vollständig aufgesaugt war, hierauf unter Erwärmung innig mengte, bis zur Trockenheit, dann s c h w a c h glühte und das Natron durch heisses Wasser entfernte, erhielt ich molekulares Gold von dunkelbrauner Farbe, welches, unter Wasser in

einem Porzellanschälchen betrachtet, nur an den Rändern der Flüssigkeit einen violettrothen Ton zeigte. Auf nassem Wege erhielt ich es von schönster Purpurfarbe, aus einer so verdünnten Goldlösung, dass die zugemischte wässerige schweflige Säure erst nach wochenlangem Stehen darauf einwirkte.

Wir können demnach am Golde drei Zustände, die indessen Nichts mit allotropischen Modificationen gemein haben, unterscheiden, nämlich gewöhnliches, dichroïtisches und molekulares Gold, welche im einen oder andern Falle auf die Farbe der Goldniederschläge von Einfluss sind. Das molekulare Gold giebt überdies Veranlassung zur Entstehung von Restfarben, welche im Goldpurpur und Goldrubinglas ihre Vertreter haben. Ehe ich indessen auf diese näher eingehe, muss ich einer andern Erscheinung gedenken, die mit den im Vorhergehenden besprochenen wenigstens eine sehr grosse Aehnlichkeit hat. Ich meine die sogenannte blaue Verbindung des Schwefels mit wasserfreier Schwefelsäure.

Wenn man zu frisch bereitetem Schwefelwasserstoffwasser wenig Eisenchlorid bringt, so entsteht, wie Wöhler und A. Vogel (Handwörterb. d. Ch. Bd. 7, 483) zuerst beobachtet haben, „blauer Schwefel.“ Man darf jedoch nicht ausser Acht lassen, dass dieser Schwefel nur im durchgehenden Lichte blau erscheint. Ich wenigstens bin nicht im Stande gewesen, etwas Anderes zu sehen. Beim Aufeinanderwirken von Eisenchlorid und Schwefelwasserstoff wird erfahrungsmässig Schwefel abgeschieden. Im angeführten Versuche ist dessen Menge so gering, dass er möglicherweise im Momente seines Freiwerdens in der Flüssigkeit gelöst ist und sich erst später abscheidet, jedenfalls aber sich in einem Zustande höchster Zertheilung befindet. Der Umstand, dass die Körperfarbe des Schwefels gelb ist, würde nun die Ansicht, dass er unter diesen Umständen, ähnlich wie das Gold, dichroitisch sei, rechtfertigen. Nur der hohe Grad der Zertheilung sowie die Thatsache, dass dichtere Schichten von krystallisirtem, wie von amorphem Schwefel gelbes Licht durchlassen, stehen

dieser Annahme entgegen und sprechen vielmehr dafür, dass es sich um eine Interferenzerscheinung handelt. Wie dem aber auch sein mag, so steht doch die Thatsache fest, dass der Schwefel bei einem gewissen Grade der Zertheilung im durchgehenden Lichte eine blaue Farbe zeigt, und dies genügt, wie ich glaube, zur Erklärung der blauen Farbe der in Rede stehenden Schwefelsäureverbindung. Beim Zusammenbringen von wasserfreier Schwefelsäure mit Schwefelblumen scheint der Dampf der erstern die letztern zu durchdringen und, sei es durch seine blose Verdichtung, oder eine weitergehende Einwirkung, soviel Wärme zu erzeugen, dass der Schwefel schmilzt. Sobald dieser nun mit der festen Säure in Berührung kommt, fliesst er mit dieser zu einer Flüssigkeit zusammen, die, je nach dem Verhältnisse von Säure und Schwefel, blau, grün oder braun ist. Ist die Säure in Folge eines geringen Wassergehaltes von vornherein flüssig, so entsteht auf Zusatz einer angemessenen Menge Schwefel augenblicklich eine in dünnen Schichten blaue, dickliche Flüssigkeit. Nach A. Vogel (Handwörterb. d. Ch. 7, 483) bestehen drei chemische Verbindnngen von Schwefel mit wasserfreier Schwefelsäure, eine braune mit dem grössten Schwefelgehalte, 1 Schwefel : 5 Schwefelsäure; eine grüne aus 6 Schwefel : 40 Schwefelsäure und die blaue aus 1 Schwefel: 10 Schwefelsäure. Ich glaube, dass wir es nur mit einer ungewöhnlichen Art von Mischung zu thun haben, in welcher der Schwefel nicht einmal vollständig gelöst, sondern nur höchst fein zertheilt und suspendirt vorhanden ist, wie auch u. A. Goldpurpur wochenlang in der Fällungsflüssigkeit suspendirt bleiben kann. Dafür spricht der Umstand, dass die blaue Flüssigkeit nach 5—6 Wochen unter Abscheidung von Schwefel eine bräunlichgelbe Farbe Farbe annimmt (l. c.), hinreichend deutlich. Die Farbe der Flüssigkeit ist übrigens, wie schon erwähnt, nur in dünnen Schichten, oder wenn man sie mit Schwefelsäure verdünnt, d. h. im durchgehenden Lichte, blau. Der in der Schwefelsäure suspendirte Schwefel verhält sich also ebenso, wie der aus Schwefelwasserstoff ausgeschiedene und

in Wasser suspendirte, er giebt Veranlassung zur Verwandlung des weissen Lichtes in blaues. Aber auch hier zeigt es sich, dass die Erscheinung nicht durch Dichroismus hervorgerufen ist, denn die dickliche Flüssigkeit erscheint im reflectirten Lichte nicht gelb, sondern beinahe schwarz. Obgleich ich eine Ahnung von der wahren Ursache dieser Erscheinung schon jetzt habe, wage ich doch nicht, mich schon darüber auszusprechen, da es mir an genügenden Beweisen fehlt.

Wie auf die flüssige Mischung das direct durchgehende, so wirkt auf dieselbe, sofern sie bei einem Ueberschusse von Schwefelsäure erstarrt, das von letzterer ausgestrahlte, weisse Licht. Die Schwefelsäure spielt in diesem Falle dieselbe Rolle, wie das Papier, auf dem sich reducirtes Gold abgelagert hat.

Ist nun die Farbe des Schwefels, welcher in die Mischung eingeht, bräunlich gelb, so ist leicht einzusehen, dass die sogenannte grüne und braune Verbindung nichts anderes sind, als Mischungen, deren Farbe aus Blau mit dem Bräunlichgelb des Schwefels in verschiedenen Verhältnissen entsteht.

Was die Restfarben des Goldes betrifft, so sind zu denselben der Goldpurpur und das Goldrubinglas zu rechnen.

Der Goldpurpur entsteht, wie bekannt, wenn einer verdünnten Goldlösung Zinnchlorür, entweder allein, oder zugleich mit Zinnchlorid, zugesetzt wird. Die Rolle des Zinnchlorürs hierbei ist nicht zweifelhaft; es reduzirt das Gold aus seiner Lösung, indem es selbst in Zinnchlorid übergeht. Unerklärt dagegen ist bis jetzt, weshalb zugleich das entstandene Zinnchlorid zerlegt und zugleich mit dem Golde Zinnoxydhydrat niedergeschlagen wird. Für die hier anzustellenden Betrachtungen genügt es indessen zu wissen, dass dies geschieht, denn die Farbe des Goldpurpurs ist durch das Vorhandensein von Zinnoxydhydrat bedingt, indem es als weissschwingendes Mittel die Farbe des ausgeschiedenen Goldes zerlegt und eine Restfarbe zu Stande bringt. Eine solche Zerlegung ist jedoch

an bestimmte Mischungsverhältnisse gebunden, denn das weissschwingende Mittel hat eine bestimmte Kraftwirkung auszuüben, und eine gewisse Menge leukogener Bestandtheile des dreifarbigen Mediums in Weiss zu verwandeln. Ist die Kraftwirkung zu schwach, so bleibt ein Theil derselben unverändert und mischt sich der Restfarbe bei. Die Farbe des Goldpurpurs ist daher im durchgehenden Lichte stets schöner und reiner, so lange er in der Fällungsflüssigkeit suspendirt ist, weil dann die Wirkung des Zinnoxydhydrats noch durch die des directen durchgehenden Lichtes verstärkt wird.

Ist diese Ansicht richtig, so folgt daraus, dass der Purpur, welcher das meiste Zinnoxyd enthält, die reinere und darum schönere Farbe zeigen muss, und dies wird in der That durch Analysen von Berzelius bestätigt. Ein mit Zinnchlorür allein dargestellter Purpur von dunkelbrauner Farbe enthielt (Lehrb. 3, 185) 64,0 Zinnoxyd und 28,0 Gold; ein anderer mit Zinnchlorür und Zinnchlorid dargestellter von reinerer Purpurfarbe dagegen 72,6 Zinnoxyd und 15,8 Gold, d. h. auf die gleiche Menge Gold, wie der erste, die doppelte Menge von Zinnoxyd. Indem diese Analysen zur Bestätigung meiner Ansicht dienen, klären sie zugleich einen Theil der Rolle auf, welche das Zinnchlorid bei der Darstellung des Goldpurpurs spielt.

Um meine Ansicht durch weitere Versuche noch mehr zu befestigen, fällte ich Lösungen von Chlorbarium, von Bleioxyd, von Wismuthoxyd, denen ich Goldchlorid beigemischt hatte, durch doppeltschwefligsaures Natron in der Voraussetzung, dem Goldpurpur ähnliche Niederschläge zu erhalten. Der Erfolg entsprach jedoch meiner Voraussetzung nicht; denn, wenn ich sehr wenig Gold anwendete, blieb die Reduction aus[1]), und bei Anwendung von mehr Gold erhielt ich nur blaue oder im günstigsten Falle violette Niederschläge. Die Erklärung fand ich

---

[1]) Vergl. übrigens was ich oben über das Verhalten der schwefligen Säure gegen sehr verdünnte Goldlösung angeführt habe.

schliesslich in dem Umstande, dass die schweflige Säure schneller auf die Oxyde, mit denen sie unlösliche Verbindungen bildet, als auf das Gold einwirkte, welches in Folge dessen im dichroitischen Zustande sich über die weissen Niederschläge ablagerte. Das Zinnchlorür eignet sich daher für die Erzeugung von Goldpurpur um deswillen, man darf wohl sagen, zur Zeit allein, weil es das Gold aus der am stärksten verdünnten Lösung noch schnell genug reducirt und gleichzeitig zur Entstehung von Zinnoxydhydrat Veranlassung giebt, dessen zweite Rolle darin besteht, zur grösseren Zertheilung des Goldes beizutragen. Dadurch entsteht nun, jedenfalls vorherrschend, molekulares Gold und dieses ist in der innigsten Mischung mit dem weissstrahlenden Mittel. Von einem Purpur, welcher eine starke Beimischung von Blau zeigt, darf vorausgesetzt werden, dass er neben molekularem Golde noch dichroitisches enthält. Wie ich früher angeführt habe, dass molekulares Gold auf trockenem Wege am besten möglichst rein erhalten werden könne, so kann ich hier bemerken, dass die dasselbe liefernde Mischung von Goldchlorid mit kohlensaurem oder schwefelsaurem Natron nach dem schwachen Glühen die rothe Restfarbe des molekularen Goldes zeigt, also eine Art auf trockenem Wege dargestellter Goldpurpur ist. Uebrigens führt schon Berzelius l. c. an, dass er mit schwefelsaurem Kali, ebenso mit Kieselerde durch sorgfältiges Vermischen mit Goldoxyd und Glühen des Gemisches eine dem erhitzten Goldpurpur ähnliche Farbe erhalten habe. Gerade die zuletzt angeführten Thatsachen sprechen aber, wenn es noch eines weiteren Beweises bedürfte, am schlagendsten dafür, dass die rothe bez. Purpurfarbe durch die Gegenwart eines weissstrahlenden Mittels hervorgerufen und bedingt ist.

Das Goldrubinglas. Die Erklärung der Farbe des Goldpurpurs nach der Restfarbentheorie setzte nur die Feststellung der Molekularfarbe des Goldes voraus. Nach derselben Theorie erklärt sich nun die Farbe des Rubinglases, wenn nachgewiesen oder durch genügende wissenschaftliche Gründe wahrscheinlich gemacht werden kann,

dass im Rubinglase sich molekulares Gold sehr gleichmässig vertheilt, quasi suspendirt, befindet. Ich habe schon oben darauf hingewiesen, dass und warum der in einer Flüssigkeit suspendirte Goldpurpur eine reinere Farbe zeigt, als der in Form eines Niederschlags abgeschiedene. Ich kann dem hinzufügen, dass das molekulare Gold, wenn es, in Wasser suspendirt, im durchgehenden Lichte betrachtet wird, eine eben so schöne Farbe besitzt. Denkt man sich nun das Wasser durch ein durchsichtiges Glas ersetzt, so bleibt die Wirkung im durchgehenden Lichte dieselbe und man hat das Rubinglas.

Beim Schmelzen des Rubinglases sind die Umstände einer molekularen und höchst gleichmässigen Vertheilung des Goldes, wie sie das Glas zeigt, nicht günstig. Sie wird jedoch recht wohl begreiflich, wenn man annimmt, dass das Gold in der schmelzenden mehr als in der erkalteten Glasmasse löslich ist. Erstarrt nun diese Lösung plötzlich, so hat das Gold nicht Zeit, sich abzuscheiden, es bleibt gelöst, wie der Kohlenstoff im Eisen unter gleichen Umständen; erfolgt die Abkühlung sehr langsam, so wird die Form, unter welcher das Gold sich abscheidet, je nach der aufgelösten Menge, Verschiedenheiten zeigen müssen, insbesondere ist nach dem früher Angeführten vorauszusetzen, dass bei grösserem Goldgehalte ein Theil des Goldes als dichroitisches sich abscheiden werde, wie ein Theil des Kohlenstoffs in graphitischer Form sich unter gleichen Umständen aus dem Eisen abscheidet. Dadurch entsteht eine Mischfarbe von Rothgelb mit Blau im reflectirten Lichte, also braun, das Glas ist „leberig", während es im durchgehenden Lichte blau erscheint. Dass dieselbe Erscheinung auch bei unvollständiger Lösung des in der Glasmasse vertheilten Goldes erfolgen kann, liegt auf der Hand. Ist dagegen die Menge des gelösten Goldes nicht so gross, dass es während der Abkühlung in grösseren dichroitischen Partikeln sich ausscheiden kann, aber doch zu gross um vollständig gelöst zu bleiben, dann wird es sich im molekularen Zustande abscheiden und eine Rothfärbung des Glases während der Abkühlung veranlasen

Die plötzlich erstarrte Lösung des Goldes ist, wenn gar kein Gold während der Erstarrung zur Abscheidung gelangte, farblos und die Farblosigkeit derselben liesse sich, wenn man es in der That nur mit metallischem Golde zu thun hat, was nach meiner Ueberzeugung nicht zweifelhaft sein kann, durch die Annahme erklären, dass die Oberflächenfarbe und die Durchgangsfarbe der Goldtheilchen zu einander complementär sind und folglich in der Lösung, in der sie nicht einzeln zur Geltung kommen können, sich zu Weiss vereinigen.[1]) Wird ein solches farbloses Goldglas wieder erhitzt, so bleibt es, wie sich von selbst versteht, unverändert, sofern es nur so viel Gold enthält, als unter allen Umständen darin gelöst bleiben kann, wie dies für den Kohlenstoff beim Schmiedeeisen der Fall ist. Ist mehr Gold vorhanden, so reicht die Anlauftemperatur hin, die Moleküle in eine solche Bewegung zu versetzen, dass eine Ausscheidung des Goldes im molekularen Zustande erfolgt, wie es für den Kohlenstoff beim Adouciren des Stahles geschieht.

Alles Vorstehende wird durch eine vortreffliche Arbeit über das Goldrubinglas von W. Müller (Polyt. Centralbl. 1871. S. 1489 ff.), welche derselbe im chemischen Laboratorium von Knapp ausgeführt hat, bestätigt. Auch spricht Knapp selbst in einer Anmerkung zu dieser Arbeit die Ansicht aus, dass das Gold in dem schmelzenden Glase einfach gelöst sei und unterstützt seine Ansicht mit wissenschaftlichen Gründen und Analogien. Eine unbefangene Beurtheilung der Erscheinungen, wie sie namentlich durch Müller's Arbeit möglich gemacht wird, muss aber auch ohne Weiteres zu der Ueberzeugung führen, dass das metallische Gold insbesondere in einem bleihaltigen Glase löslich und dadurch ebensowohl als durch wissenschaftliche Gründe das Vorhandensein von molekularem Golde im Rubinglase erwiesen ist.

---

[1]) Ueber bisweilen beobachtete gelbe, blaugrüne und blaue Färbung eines solchen Glases versuche ich nicht eine Erklärung zu geben, da bis jetzt noch nicht festgestellt ist, dass nicht in solchen Fällen andere färbende Stoffe ausser dem Golde vorhanden waren.

In der citirten Anmerkung äussert sich Knapp weiter noch, es könne über die Constitution des Goldglases nicht endgültig abgeschlossen werden ohne gründliches Studium des mit Kupfer gefärbten Rubinglases.

Es gereicht mir zu grosser Genugthuung und befestigt in mir das Vertrauen zu der Richtigkeit meiner Ansichten, dass diese Frage durch das, was ich im Vorstehenden über die Farben des Goldes gesagt habe, sich von selbst erledigt. Ich brauche nur darauf hinzuweisen, dass die Molekularfarbe des Kupfers der des Goldes sehr ähnlich, nämlich dunkelbraun ist. Ist nun das metallische Kupfer im schmelzenden Glase löslich, was Knapp selbst l. c. als erwiesen annimmt, dann versteht sich alles Uebrige von selbst.

Ueber Kieselsäurehydrate;

von

Dr. J. Gottlieb[1]).

Als ich im Jahre 1863 die Klausenquelle nächst Gleichenberg analysirte (Sitzungsberichte Bd. 49) und fand, dass die Kieselsäure den vorwiegenden Bestandtheil dieses, an fixen Stoffen so sehr armen Mineralwassers bildet, wurde mir die Frage nahegelegt, welche Zusammensetzung das Hydrat der Kieselsäure haben mag, welches beim Eindampfen des Wassers und Trocknen des Rückstandes bei 180—200° zurückbleibt. Ich habe diesfalls Versuche angestellt, die ich bald auf die Zusammensetzung der Kieselsäurehydrate überhaupt auszudehnen mich veranlasst fand, umsomehr als ich aus den, bis dahin vorliegenden Untersuchungen ersehen konnte, dass die Frage geradezu noch unerledigt ist.

---

[1]) Aus den Sitzungsberichten der K. Akademie der Wissenschaften zu Wien vom Verf. mitgetheilt.

Indem ich mir vorbehalte, auf die von Andern ausgeführten diesfälligen Untersuchungen zurückzukommen, hebe ich zunächst hervor, dass ich die grossen Schwierigkeiten, welche die Bestimmung des Wassergehaltes von Kieselsäurehydrat begleiten und zum Theil schon von Anderen hervorgehoben wurden, sehr bald zu würdigen in die Lage kam und mich vor Allem bemühte, Mittel aufzusuchen, um selbe möglichst zu beseitigen.

Dass die Art der Darstellung des Hydrates auf seine Beschaffenheit und Zusammensetzung von wesentlichstem Einflusse ist, konnte mir bei meinen diesfälligen Versuchen nicht entgehen und lag es überhaupt sehr nahe, anzunehmen, es sei sehr schwer, vielleicht selbst gar nicht möglich, Kieselsäure, welche aus Silicaten mittelst Säuren abgeschieden wurde, von den letzten Spuren der ursprünglich damit verbunden gewesenen Basen zu befreien. Ich habe mich daher nach zahlreichen, vorläufigen Versuchen darauf beschränkt, die Zusammensetzung der aus Fluorsilicium durch Wasser abgeschiedenen Säure zu untersuchen, wie dies fast alle Chemiker gethan, welche sich bis dahin mit diesem Gegenstande eingehender beschäftigt hatten.

Von diesen wird mit Recht als ein wesentliches Hinderniss zur Erlangung von zuverlässigen Daten die eminent hygroskopische und so ausserordentlich lockere Beschaffenheit der Säure bezeichnet. Ich fand, dass diese beiden störenden Eigenschaften in der That fast unüberwindliche Schwierigkeiten bei den betreffenden Gewichtsbestimmungen darbieten. So ist es geradezu unmöglich, die pulverförmige Säure aus dem Gefässe, in welchem sie getrocknet wurde, ohne Verlust durch Verstäuben in den Platintiegel zu übertragen, wo sie geglüht werden soll. Das Verschliessen des Gefässes, in welchem die Säure gewogen werden soll, muss ferner mit der grössten Schnelligkeit stattfinden, wenn man während desselben die Aufnahme einer merklichen Menge Wasser vermeiden will. Die Neigung der Kieselsäure, Wasser anzuziehen, ist so gross, dass selbst nur lufttrockenes, fein vertheiltes Hydrat beim Befeuchten mit Wasser Wärme entwickelt, ohne dass hier

wohl im Entferntesten an die Bildung eines wasserreicheren Hydrates gedacht werden kann.

Ich bemühte mich, die erwähnten Schwierigkeiten möglichst dadurch zu beseitigen, dass ich die mit der grössten Sorgfalt bereitete und sehr vollständig gewaschene Säure in noch feuchtem Zustande zu kleinen, runden und ziemlich flachen Kuchen formte, indem ich sie in den Cylinder einer, den gewöhnlichen Stahlmörsern nachgeahmten, aus Buchsholz gedrehten Vorrichtung füllte und dann mittelst anfangs leichten, später stärkeren Hammerschlägen zu einer ziemlich fest zusammenhängenden Masse presste, welche in mässiger Wärme etwas besser getrocknet, durch Abblasen von allen locker anhaftenden Theilchen befreit, sofort ohne Verlust aus einem Gefässe in das andere rasch überleert werden konnte.

Das Glühen des Hydrates geschah ohne vorhergegangenes Befeuchten immer in geräumigen Platintiegeln und wurden diese anfangs sehr vorsichtig, später stärker und schliesslich anhaltend über dem Gasgebläse erhitzt.

Das Trocknen im Exsiccator über Schwefelsäure fand auf sehr gut passenden Uhrschälchen statt und wurde sehr sorgfältig auf einen vollen Verschluss Bedacht genommen. Ich habe das Verweilen der Säure in den Exsiccatoren uaf weit grössere Zeiträume ausgedehnt, als bei gleichem Anlasse bis dahin von andern Chemikern angewendet wurden, und inzwischen keine Wägungen vorgenommen, so dass die ganze Zeit über der Exsiccator nicht geöffnet wurde.

Bei diesen Versuchen gaben, nach dem Trocknen durch:

I. 117 Tage 0,879 Grm. Säure 0,0568 Grm. Wasser entsprechend 6,45 p.C.

II. 118 Tage 0,986 Grm. Säure 0,0603 Grm. Wasser entsprechend 6,12 p.C.

III. 120 Tage 0,7606 Grm. Säure 0,0471 Grm. Wasser entsprechend 6,19 p.C.

IV. 122 Tage 0,988 Grm. Säure 0,0598 Grm. Wasser entsprechend 6,06 p.C.

V. 140 Tage 0,7858 Grm. Säure 0,0481 Grm. Wasser entsprechend 6,12 p.C.

VI. 172 Tage 0,805 Grm. Säure 0,0478 Grm. Wasser entsprechend 5,94 p.C.

Im Mittel enthält also diese Säure 6,13 p.C. Wasser.

Bei meinen diesfälligen Vorversuchen erkannte ich bald, dass die gewöhnlichen Vorrichtungen, welche zum Trocknen bei 100° dienen, im vorliegenden Falle unzureichend sind, um die Säure vor Gewichtszunahme in Folge neuerlicher Aufnahme von Wasser bei Veränderungen des Feuchtigkeitszustandes der Luft zu bewahren. Ich habe deshalb einen Apparat herstellen lassen, welcher es gestattet, die Substanzen in einem Strome von mittelst Schwefelsäure möglichst getrockneter Luft beliebig lange und mit den nöthigen Unterbrechungen zu erwärmen, ohne dass von Aussen feuchte Luft in denselben einzudringen vermag.

Dieser Apparat besteht aus einem aus starkem Kupferblech mittelst Hartloth hergestelltem viereckigem Kasten von 0,34 M. Länge, 0,20 M. Breite und 0,19 M. Höhe. Dieser ist mit einem starken, ebenen Rande versehen, auf welchem mittelst eines Messingrahmens und 26 starken Schrauben eine 0,012 M. dicke Messingplatte befestigt ist, worin zu beiden Seiten zwei weite Tubuli eingefügt sind. Sie dienen, um den Kasten beliebig füllen und entleeren zu können, wenn er als Wasserbad oder mit anderen Flüssigkeiten beschickt, verwendet werden soll, und zur allfälligen Aufnahme eines Thermometers. So eingerichtet kann der Kasten als Wasser- und Luftbad u. s. w. benützt werden. In der erwähnten Messingplatte ist ferner ein zweiter kleinerer, massiver Messingkasten eingesenkt und mittelst Hartloth befestigt, dessen innere Länge 0,24, die Breite 0,15 und Tiefe 0,15 M. beträgt, und dessen breiter 0,015 M. starker Rand sehr sorgfältig abgeschliffen und mit einem sehr genau passenden Deckel versehen ist. In letzterem befinden sich zwei conisch geschliffene Tubuli, von welchen der erste eine rechtwinkelig gebogene, starke Messingröhre aufnimmt, welche nur wenig unter den Deckel reicht und deren äussere Schenkel mit einer conischen Erweiterung versehen ist, so dass leicht ein durchbohrter Pfropf darin die zum Einführen der Luft dienende Glasröhre aufnehmen kann. Die zweite gleichfalls recht-

winkelig gebogene Messingröhre reicht bis nahe zum Boden des inneren Raumes, ist noch mit einem besonderen Hahne und gleichfalls mit einer conischen Erweiterung u. s. w. versehen. Sie dient zum Ableiten der durch den Apparat gesaugten Luft. Der mit diesen Leitungsröhren versehene Deckel lässt sich mittelst zwischengelegter Bleifolie und zehn sorgfältig gearbeiteten Klemmschrauben, welche übrigens ihren Druck nicht unmittelbar, sondern mittelst eines eingeschalteten Stahlrahmens auf die Fläche des Deckels ausüben, völlig luftdicht befestigen. Beim Gebrauche dieses Apparates werden die Substanzen in dem beschriebenen Trockenraume der entsprechenden Temperatur und zugleich einem langsamen stetigen Strome trockener Luft ausgesetzt. Zu diesem Behufe wirkt an dem mit einem Hahne versehenen Rohre ein Saugapparat, während das zweite Einsatzrohr die, zuvor durch eine hohe Schicht von mit Schwefelsäure getränkten Bimssteinstückchen getrocknete Luft eintreten lässt. Soll die Thätigkeit des Apparates unterbrochen werden, so schliesst man den Hahn, welcher die Communication mit dem Saugapparate vermittelt, wornach während des Abkühlens nur ganz trockene Luft eintreten kann.

Bei Benützung des Apparates zum Trocknen der Kieselsäure wurde sorgfältig darauf geachtet, die Bewegung der Luft sehr mässig zu erhalten, um stets möglichst entwässerte Luft in den Apparat zu schaffen, da bei der so ausserordentlich hygroskopischen Eigenschaft der Säure die Gefahr sehr nahe liegt, den Erfolg eines mehrtägigen Trocknens durch Eintreten von etwas feuchter Luft binnen einer halben Stunde wieder einzubüssen. Die Kieselsäure befand sich in Glaskölbchen, deren gut eingeriebene Stöpsel beigelegt waren, um sie beim Oeffnen sehr rasch einsetzen zu können. Die geschlossenen Kölbchen brachte ich rasch unter einen Exsiccator über Schwefelsäure, um sie, sobald sie abgekühlt waren, sofort zu wägen. Dies geschah in Zwischenräumen von 3—4 Tagen, bis endlich keine Gewichtsabnahme beobachtet werden konnte, was durchschnittlich nach vier Wochen eintrat.

Dabei wurden folgende Resultate erhalten:

1,4955	Grm.	Säure	gaben	0,0685	Grm.	Wasser	entsprechend	4,58 p.C.
1,4305	„	„	„	0,0631	„	„	„	4,41 „
0,9922	„	„	„	0,044	„	„	„	4,43 „
1,7958	„	„	„	0,0822	„	„	„	4,57 „
1,1180	„	„	„	0,0699	„	„	„	4,30 „

Im Mittel wurden somit 4,47 p.C. Wasser gefunden.

Von diesen Zahlen weichen kaum jene ab, welche ich mit Kieselsäure erhielt, die bei 130—140° getrocknet worden war. Ich bediente mich dabei eines gewöhnlichen Luftbades nach Fresenius und eines Gasregulators, welcher im Kleinen nach dem Systeme der in den Gasfabriken verwendeten eingerichtet ist. Diese Beobachtungen stellte ich nur als Vorversnche an, bevor ich das Trocknen bei 100° in dem oben beschriebenen Wasserbade vornahm und sie erhielten erst durch Vergleichung mit den obigen Resultaten einiges Interesse.

Die Säure wurde auch hier kuchenförmig angewendet, aber zwischen Uhrgläsern gewogen.

1,5622	Grm.	Säure	geben	0,0742	Grm.	Wasser	entsprechend	4,75 p.C.
1,599	„	„	„	0,0740	„	„	„	4,63 „
1,9218	„	„	„	0,0848	„	„	„	4,42 „
2,2527	„	„	„	0,094	„	„	„	4,18 „

Es wurden demnach im Mittel 4,49 p.C. Wasser erhalten, während die bei 100° getrocknete Säure 4,47 p.C. Wasser enthielt. Dagegen war aber schon eine merkliche Verminderung des Wassergehaltes bei Kieselsäure wahrzunehmen, welche, unter übrigens gleichen Umständen, zwischen 180 und 200° getrocknet worden war.

Von dieser gaben:

1,8345	Grm.	Säure	0,0795	Grm.	Wasser	entsprechend	4,34 p.C.
1,7893	„	„	0,0740	„	„	„	4,14 „
1,8707	„	„	0,0770	„	„	„	4,12 „
2,0582	„	„	0,0887	„	„	„	4,31 „
2,1080	„	„	0,0860	„	„	„	4,08 „
2,0467	„	„	0,0819	„	„	„	4,00 „
1,8846	„	„	0,0773	„	„	„	4,10 „

im Mittel also 4,19 p.C.

Es sei mir gestattet, nach Mittheilung der obigen Daten, die Resultate in Kürze anzuführen, welche andere Chemiker bei analogen Untersuchungen über Kieselsäurehydrate erhielten, wobei vorwiegend jener Versuche gedacht werden soll, welche mit gleichem Material, wie die oben mitgetheilten, erhalten wurden.

Die älteste Arbeit über diesen Gegenstand wurde von Doveri (Ann. ch. phys. [3] 21) veröffentlicht. Die Beurtheilung, welche sie allseitig erfuhr, überhebt mich der Mühe, auf die von diesem Chemiker gefundenen Zahlen näher einzugehen.

Fuchs veröffentlichte 1852 in Liebig's Annalen Bd. 82 eine Abhandlung, welche an jene Doveri's anknüpft und sich mit, über Schwefelsäure im Exsiccator und bei 100^0 getrockneter, aus Fluorsilicium gewonnener Säure beschäftigt. Ueber das Verfahren beim Trocknen äussert sich Fuchs nicht näher, und dürften daher dabei keine besonderen Vorsichten und Apparate verwendet worden sein. Er brachte jedoch zuerst den Kunstgriff in Anwendung, die gewogene Säure vor dem Glühen zu befeuchten und dann bei 100^0 zu trocknen, um das Verstäuben derselben beim nachherigen Erhitzen möglichst zu verhindern.

In dem durch 30 Tage über Schwefelsäure getrockneten Hydrate fand er im Mittel von drei nahe übereinstimmenden Versuchen 9,3 p.C. Wasser. In der bei 100^0 durch 18 Tage getrockneten Säure fand Fuchs im Mittel von sechs sehr nahe übereinstimmenden Versuchen 6,75 p.C. Wasser.

Merz wurde durch die so wenig übereinstimmenden Resultate der von Doveri und Fuchs ausgeführten Untersuchungen veranlasst, neue Wasserbestimmungen des Kieselsäurehydrates auszuführen, wobei er sich, gleich Fuchs, ausschliesslich der aus Fluorsilicium erhaltenen Säure bediente. (Dies. Journ. 99.) In der wochenlang über Schwefelsäure gestandenen Kieselsäure fand er 8,08 bis 8,66 p.C. Wasser. In der bei 100^0 getrockneten Säure fand Merz 6,17 und 6,31 p.C. Wasser, welche Zahlen sich

den unter gleichen Umständen von Fuchs erhaltenen nähern. Merz hat zudem auch den Wassergehalt von Kieselsäure, die zwischen 60 und 100° getrocknet worden war, untersucht. Er fand bei 60° 8,68 und 9,24 p.C., bei 80° 7,4 und 7,52 p.C., bei 90° endlich 6,84 und 6,96 p.C. Wasser. Merz hat zudem auch den Wassergehalt der bei 250 bis 270° getrockneten Säure bestimmt und im Mittel von drei Versuchen 3,44 p.C. Wasser gefunden.

Von besonderen Vorsichten, welche etwa angewendet wurden, um die Säure während des Trocknens bei und über 100° vor dem Zutritte feuchter Luft zu schützen, thut Merz keine Erwähnung.[1])

Diesen Daten schliessen sich einige Versuche von Lippert an, welche Fresenius in der 5. Auflage seiner Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse (1. Abdruck, S. 945) mittheilte. Lippert benützte bei seinen Versuchen Säurehydrat, welches mittelst Salzsäure aus verdünnter Wasserglaslösung abgeschieden und durch Decantiren so lange gewaschen worden war, bis das Wasser keine Spur Salzsäure mehr enthielt. Ein Theil dieser, vorläufig lufttrocken gemachten Säure wurde durch acht Wochen im Exsiccator über Schwefelsäure, unter zeitweiligem Zerreiben der krümeligen Substanz, ein anderer Theil aber eben so lange im luftverdünnten Raume über Schwefelsäure getrocknet. Der Umstand, dass Lippert während des Trocknens die Säure mehrmals mit der Luft in Berührung brachte, dann vor dem Trocknen bei 100° überfüllte, erklärt es, dass er in beiden Fällen mehr Wasser fand als ich, abgesehen von der Methode des

---

[1]) Merz hebt übrigens den merkwürdigen Umstand hervor, dass er Kieselsäurehydrat kurz nach seiner Bereitung viel leichter und vollständiger, als jenes, welches vor längerer Zeit dargestellt worden war, zu trocknen vermochte. Er fand in solcher bei 70° getrockneter Säure 5,75 und 6,12 p.C., bei 90° getrocknet 4,6 p.C. und bei 100° getrocknet etwa 4,22 und 4,31 p.C. Wasser. Mir ist ein solcher Unterschied zwischen frisch bereiteter und länger aufbewahrter Säure nie aufgefallen, womit jedoch kein Zweifel an der Richtigkeit obiger Angaben ausgesprochen sein soll.

Trocknens bei 100°, welche gewiss in der gewöhnlichen Weise vorgenommen wurde.

Nach seinen Bestimmungen enthielt die über Schwefelsäure im Exsiccator getrocknete Kieselsäure im Mittel von zwei Versuchen 9,11 p.C. Wasser. Die im Vacuo getrocknete Säure gab im Mittel von zwei Versuchen 9,9 p.C. Wasser, war also unvollständiger getrocknet als die andere. Dass aber in beiden Fällen das Trocknen ein unvollständiges gewesen, geht, abgesehen von den oben mitgetheilten Zahlen, die ich erhielt, auch aus zwei Beobachtungen hervor, welche ich mit kuchenförmiger Kieselsäure machte, die seit dem 2. December 1864 bis zum 17. Juni 1867 unter einer Exsiccatorglocke über Schwefelsäure verweilt hatte, ohne dass während dieser langen Zeit die Glocke auch nur für einen Augenblick gehoben worden war. Der Verschluss des Apparates war inzwischen unvollständig geworden und die Communication mit der äusseren Luft, allerdings nur sehr beschränkt, hergestellt. In dieser Säure fand ich bei zwei Versuchen 9,09 und 9,00 p.C. Wasser, welche Zahlen sich den von Lippert gefundenen nähern. Lippert bestimmte ferner das Wasser in der im Exsiccator getrockneten Säure zu 4,97 p.C. und in der im Vacuo getrockneten zu 5,52 und 5,47 p.C., nachdem diese hierauf weiter bei 100° getrocknet worden waren. Auch hier ist die relativ ungenügende Entwässerung der im Vacuo behandelten Säure ersichtlich.

Zur Vervollständigung dieser Mittheilungen mag zunächst noch erwähnt werden, dass Ebelmen bereits im Jahre 1846 (Ann. ch. phys. [3] 16) Kieselsäurehydrat, welches aus der Zersetzung von kieselsaurem Aethyl an feuchter Luft hervorgegangen war, untersuchte und darin 19,8 p.C. Wasser fand. Wie lange und unter welchen Umständen es getrocknet wurde, ist nicht angegeben.

Später hat Frémy (Ann. ch. phys. [3] 38) durch Zerlegung von Schwefelsilicium mit Wasser eine Lösung von Kieselsäurehydrat erhalten, welche beim Verdunsten im Vacuo eine poröse harte Masse zurückliess, worin er 16,7 p.C. Wasser fand. Er theilt ferner mit, dass dieses

Hydrat (unter ihm unbekannt gebliebenen Umständen!) Wasser verlor und dann nur 9,4 p.C. Wasser enthielt.

Die grösste Menge Wasser fand Graham (Ann. Chem. Pharm. **121**) in der Kieselsäure, welche aus der durch Dialyse gewonnenen, wässerigen Lösung mittelst Eindampfen im Vacuo abgeschieden und nur durch zwei Tage über Schwefelsäure getrocknet worden war, wornach sie 21,9 p.C. Wasser enthielt. Dieses Product kann wohl der lufttrockenen Säure angereiht werden.

Ueber diese liegen nur sehr wenige Daten vor. Langlois fand in aus Chlorsilicium mittelst Wasser abgeschiedener Kieselsäure, die er durch einige Tage in trockener Luft verweilen liess, 11,5 bis 12 p.C. Wasser (Ann. ch. phys. [3] **52**). Merz (l. c.) liess die Säure sechs Wochen lang bei einer Temperatur von 20—25° an der Luft verweilen, wonach sie 13,15 bis 13,52 p.C. Wasser enthielt. Schon aus diesen wenigen Beobachtungen lässt sich wohl mit Sicherheit schliessen, dass die, gewöhnlich als Normalkieselsäure angenommene Verbindung von der Formel H_4SiO_4 ebensowenig wie die sogenannte Metakieselsäure H_2SiO_3 existirt, denn die erstere verlangt 37,5, die zweite aber 23,07 p.C. Wasser, während selbst lufttrockene Säure nicht einmal den letzteren Wassergehalt erreicht, und bei der enorm hygroskopischen Beschaffenheit der Kieselsäure wohl nicht angenommen werden kann, dass sie an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur oder in sehr mässiger Wärme von etwa 28° mehr als einen kleinen Theil des anhängenden Wassers verliert, somit eine Zersetzung des Hydrates kaum denkbar ist.

Betrachtet man ferner die im Obigen angeführten und vergleichbaren Resultate, welche ich, Fuchs, Merz und Lippert erhielten, so geht daraus unwiderleglich hervor, dass sowohl die Einwirkungsdauer der entwässernden Einflüsse, wie die ungestörte Geltung derselben, den Erfolg sehr wesentlich zu modificiren im Stande sind.

Fuchs fand in der über Schwefelsäure durch 30 Tage getrockneten Säure 9,3 p.C., Lippert 9,11 bis 9,9 p.C.,

Merz, der, wie er sagt, wochenlang unter gleichen Verhältnissen trocknete, 8,08—8,66 p.C. und ich, bei einer Durchschnittsdauer des Trocknens von 131½ Tagen, während welcher Zeit die Exsiccatoren kein einziges Mal geöffnet wurden, 6,13 p.C. Wasser.

Fuchs trocknete bei 100° durch 18 Tage und fand 6,75 p.C., Merz, welcher über die Dauer des Trocknens keine Angabe macht, fand 6,24, Lippert 4,97 und 5,49, ich endlich bei Anwendung des oben beschriebenen Apparates, worin das Trocknen durch 4—5 Wochen stattfand, 4,47 p.C. Wasser. Ich kann mich der Ueberzeugung nicht verschliessen, dass, wenn sowohl über Schwefelsäure, wie bei 100° das Trocknen noch namhaft länger fortgesetzt worden wäre, dadurch noch eine weitere, wenn auch nicht bedeutende Verminderung des Wassergehaltes hätte erzielt werden können, falls nicht etwa die schon wiederholt betonte, ausserordentliche Fähigkeit der feinvertheilten Kieselsäure, Wasser zurückzuhalten, diesem fortschreitenden Entwässern eine Grenze setzt.

Dieser Grenze glaube ich indessen mich mehr genähert zu haben als meine Vorgänger. Der Versuch jedoch, aus den von mir unter möglichst normalen Verhältnissen gewonnenen Zahlen wahrscheinliche Formeln für Kieselsäurehydrate abzuleiten, führt zu keinem günstigen Resultate. Die über Schwefelsäure getrocknete Verbindung bedingt die Formel $H_4Si_9O_{20}$, welche 6,24 p.C. Wasser verlangt, während 6,13 gefunden wurden. Die bei 100° getrocknete Säure führt zur Formel $H_4Si_{13}O_{28}$ mit 4,41 p.C. Wasser. Gefunden wurde bei dieser sowie solcher Säure, welche ich bei 130—140° trocknete (s. o.), 4,47 und 4,49 p.C. Ich will es unterlassen, für die bei 180—200° getrocknete Säure, welche 4,19 p.C. Wasser enthielt und die von Merz bei 250—270° getrocknete mit 3,44 p.C. Wasser Formeln aufzustellen. Das ganze Verhalten der sogenannten Kieselsäurehydrate deutet entschieden darauf, dass sie im gewöhnlichen Sinne nicht aufgefasst werden können, uns nicht die Vorbilder der Salze der Säure sind, wie dies schon Rammelsberg 1869 auf Grundlage seiner so um-

fassenden und zahlreichen Untersuchungen der natürlichen und künstlichen Silicate in den Berichten der Berliner chemischen Gesellschaft ausgesprochen hat. Schliesslich mache ich darauf aufmerksam, dass bei Analysen von Mineralwässern, welche einigermassen bedeutendere Mengen von Kieselsäurehydrat enthalten, in den bei 180—200° getrockneten Abdampfrückständen die Kieselsäure mit 4,2 p.C. Wasser in die Rechnung zu bringen ist, wie aus meinen, Seite 190 angeführten diesfälligen Beobachtungen hervorgeht.

Nachschrift.

Nachdem obige Abhandlung bereits abgeschickt war, kamen mir O. Maschke's „Studien über amorphe Kieselsäure und deren Abscheidung aus wässerigen Lösungen" (Pogg. Ann. **156**, 90) zur Hand. Obwohl Maschke sich vorwiegend mit dem Verhalten der, aus verdünnten wässerigen Lösungen der Alkalisilicate mittelst stärkerer Säuren abgeschiedenen, Kieselsäure gegen Wasser u. s. w. beschäftigt, hat er auch Versuche über den Wassergehalt der, unter verschiedenen Umständen getrockneten Kieselgallerte mitgetheilt, welche, wenn auch nicht den Zahlen, so doch den allgemeinen Verhältnissen nach, meine eben ausgesprochenen Ansichten bestätigen und zugleich darthun, dass die aus sehr verdünnten Lösungen abgeschiedene Kieselsäure leichter Wasser verliert als die aus Fluorsilicium gewonnene.

Untersuchungen über die Grünsteine;

von

Theodor Petersen.

I. Allgemeiner Theil.

Zur Einleitung.

Die krystallinischen Massengesteine lassen sich bekanntlich in zwei grosse Gruppen zerlegen, welche nach Bunsen als trachytische und basaltische (pyroxenische) oder kieselsäurereiche (bis beiläufig 76 p.C. Kieselsäure) und kieselsäurearme (bis beiläufig 50 p.C. Kieselsäure) bezeichnet werden. Beide Reihen gehen von den ältesten bis auf die neuesten geologischen Zeitabschnitte in den ungeschichteten Massengesteinen neben einander her, sind auch im Ganzen ziemlich scharf von einander getrennt, so dass daraus auf zwei gesonderte Eruptionsgebiete im Erdinnern zu schliessen Veranlassung gegeben ist. Dieselbe Rolle, welche in jüngerer Zeit der Basalt neben dem Trachyt gespielt hat und in den neuesten Laven noch spielt, denn dieselben zerfallen ja auch in basaltische und trachytische, spielten in den längst vergangenen geologischen Perioden die Grünsteine neben zahlreichen Porphyren, Graniten, Syeniten.

Obgleich in der letzten Zeit manche Arbeit über die basischen Massengesteine, namentlich diejenigen der Basaltfamilie, geliefert worden ist, so muss unsere Kenntniss derselben doch immer noch eine mangelhafte genannt werden, eine fortgesetzte Bearbeitung derselben daher wünschenswerth erscheinen. Die überwiegend dichte Beschaffenheit und reiche Mischung dieser Felsarten erschweren natürlich die Untersuchung, erhöhen aber auch das Interesse an dem Studium derselben.

Durch G. Rose's Untersuchungen „über die Gebirgsarten, welche mit dem Namen Grünstein und Grünstein-

porphyr bezeichnet werden"[1]), wurde die Trennung der unter dem allgemeinen Namen Grünstein zusammengefassten Gesteine in amphibolische und pyroxenische zur allgemeinen Anerkennung gebracht. Man unterscheidet demnach die beiden Gruppen:

1) Die Hornblendegrünsteine und

2) Die augitischen Grünsteine.

Zur Hornblendegruppe gehört der Diorit mit seinen Abarten und Verwandten, deren wesentliche Bestandtheile Hornblende und ein trikliner Alkalifeldspath sind. Zuweilen gesellt sich auch Quarz hinzu, in welchem Falle das Gestein natürlich der trachytischen Reihe näher tritt, sogar in Syenit verlaufen kann, wenn Orthoklas sich einstellt.

Die eigentlichen basischen Massengesteine sind die augitischen Grünsteine. Ein plagioklastischer Alkali- oder Kalkfeldspath ist ihnen gemeinsam, Quarz scheint durchaus zu fehlen. Man kann diese augitischen Felsarten füglich in zwei Abtheilungen zerlegen, in die älteren und jüngeren.

Die ältere, besonders in der Uebergangsformation entwickelte Abtheilung umfasst die Gesteine der Diabasfamilie, zu welcher ich

a. den eigentlichen Diabas,

b. den Melaphyr[2]) und Augitporphyr, ächten Augit führend und einander ähnlich (der jüngere Melaphyr reicht bis in die mittleren geologischen Zeitabschnitte hinein); ferner jene älteren, übrigens häufig mit Hornblendegesteinen vergesellschafteten Felsarten, in denen der Augit durch ein nahe verwandtes Fossil ersetzt ist, nämlich

c. den Hypersthenit, mit eisenreichem, nach Descloizeaux's neueren Untersuchungen rhombisch krystallisirendem Hypersthen und

---

[1]) Pogg. Ann. 34, 1.

[2]) Nur die ächten Melaphyre gehören hierher, manche so genannte, Hornblende führende Gesteine aber zum Hornblendeporphyrit.

d. den Gabbro, mit hellerem, eisenärmerem Enstatit, Diallag oder Smaragdit rechne. Alle diese Felsarten wird man füglich „eigentliche Grünsteine“ nennen dürfen.

Zur jüngeren Abtheilung der Augitgesteine gehören diejenigen der Basaltfamilie, Basalt, Dolerit und basaltische Laven, für welche, wie Naumann vorgeschlagen, der Collectivname „Trapp“ erhalten bleiben mag.

Die basischen Massengesteine und insbesondere die Augit führenden zeigen im Grossen und Ganzen recht viel Aehnlichkeiten unter einander, ist ja auch ihre durchschnittliche procentische Zusammensetzung ungefähr dieselbe. Die Alkalisilicate sind in den Basaltiten mannichfaltiger entwickelt als in den Diabasiten, in denen der glasige Feldspath, der Nephelin u. a. ja fehlen, dahingegen ist in jenen die Augitsubstanz im Laufe der Zeiten mehr oder weniger verändert, chloritisirt worden. Titanhaltiges Magneteisen (in einzelnen Fällen auch Titaneisen) und in geringer Menge Apatit sind beiden gleich eigenthümlich.

Dass die Grünsteine, also die Diabasite, Melaphyrite und Basaltite, eruptive Gebilde im eigentlichen Sinne genannt werden müssen, wird wohl nur von wenigen Geologen angezweifelt. Wer aber wirklich Zweifel hegt, der beaugenscheinige die Ueberreste von Glasfluss und dessen mit ächter Lava übereinstimmende Eigenthümlichkeiten auch bei diesen Gesteinen unter dem Mikroskop, der möge unter Anderem die Weilburger Gegend begehen und sich überzeugen, wie der Diabas den Mergel metamorphosirt, er möge die Melaphyrströme im südtyrolischen Fassathal auf dem Wege von Moëna nach Predazzo in Augenschein nehmen, er möge zu der Basaltkuppe des hohen Hagen bei Göttingen wandern, wo mein unvergesslicher Lehrer Hausmann seiner Zeit L. v. Buch zuerst vom Vorkommen des glasigen Feldspathes im Basalt überzeugte, eben welcher Basalt den angrenzenden Buntsandstein in ausgezeichnete Quarzfritte verwandelte, er möge in hiesiger Gegend bei Büdingen am Vogelsberg ähnliche Umwandlungen des Buntsandsteins durch den hervorgebrochenen

Basalt oder andere geeignete Localitäten[1]), deren es ja so viele giebt, in Augenschein nehmen (ich will hier nur noch der vielerorts von übergeflossenem Basalt in glänzende Pechkohle verwandelten Braunkohlen gedenken) — und er wird höchst wahrscheinlich Plutonist werden, wenigstens in so weit, als die neuere gemässigte Schule plutonistisch ist. Wenn andererseits bei den Basaltiten gerade so gut wie bei den Diabasiten Uebergänge in wirklich sedimentäre Gesteine nicht selten beobachtet werden, so kann uns das nicht irre machen, wenn wir verfolgen, wie nach und nach solche Gesteine (namentlich die Diabase in Nassau, am Harz, in Franken etc.) das Material für sedimentäre Schichten lieferten.

Da wir uns im Folgenden vielfach mit den Feldspathen der Grünsteine zu beschäftigen haben, möchte ich damit beginnen, die neuere Feldspaththeorie einer kurzen Betrachtung zu unterziehen.

Zur Feldspaththeorie.

In Anbetracht, dass alle triklinen Feldspathe Krystallformen zeigen, welche denen des Albits und Anorthits ähnlich sind, vertritt bekanntlich Tschermak seit 1864 die im Wesentlichen schon 1853 von Sartorius v. Waltershausen ausgesprochene Ansicht, die beiden genannten, ähnlich krystallisirten Mineralien seien isomorph und die übrigen sog. Plagioklase Gemische derselben. Andere ausgezeichnete Mineralogen, namentlich Streng, Rammelsberg und v. Rath haben sich mit dieser Anschauungsweise mehr und mehr befreundet, so dass sich dieselbe bereits grosser Anerkennung zu erfreuen hat. Nach dieser Theorie sind nur

---

[1]) Man fand kürzlich inmitten einer Basaltsäule des durch Buntsandstein emporgedrungenen Otzberges im nördlichen Odenwalde ein Stück solchen, jedoch ebenfalls veränderten Sandsteines.

$$\text{Albit } Na_2 Al Si_6 O_{16} \left(\begin{matrix} Na_2 Al \\ Si_2 \end{matrix} \right\} Si_4 O_{16} \Big)$$ [1]) und

$$\text{Anorthit } Ca Al Si_2 O_8 \left(\begin{matrix} Ca Al \\ Ca Al \end{matrix} \right\} Si_4 O_{16} \Big)$$

plagioklastische Feldspathspecies, dahingegen Oligoklas, Labradorit und Andesin Mischungen dieser beiden.

Es muss nun sicherlich zugegeben werden, dass ausser den sehr ähnlichen Krystallformen der plagioklastischen Feldspathe (Oligoklas und Labradorit können z. B. nach dem blossen Ansehen nicht unterschieden werden) besonsonders die bei Natronfeldspathen häufig beobachtete Thatsache des Wachsens der Thonerde neben dem Kalk bei Abnahme der Kieselsäure (was als Isomorphismus von Si_2 und $Ca Al$, letzteres gegen $Na_2 Al$, aufgefasst worden ist), das bei Verdoppelung der Formel des Anorthites fast gleiche spec. Volumen von Albit und Anorthit, so wie die merkwürdige Erscheinung des Nichtbeobachtetseins von natronfreiem Labrador oder kalkfreiem Oligoklas die Theorie wesentlich stützen. Folgendes habe ich indessen gegen dieselbe einzuwenden:

1. Der wohl ausgebildete Oligoklas vom Vesuv steht in seinen Winkelverhältnissen dem Anorthit näher wie dem Albit, wenn nach v. **Rath** und v. **Kokscharow** sich verhalten bei

Die Axen	a		b		c =
Albit	0,6366	:	1	:	0,5582
Oligoklas, vom Vesuv	0,6322	:	1	:	0,5525
Anorthit	0,6347	:	1	:	0,5501

und die, überhaupt gar nicht so wenig verschiedenen schiefen Axenwinkel betragen für

	α		β		γ	
Albit	94°	15′	116°	47′	87°	52′
Oligoklas, vom Vesuv	93	4	116	23	90	4
Anorthit	93	13	115	55	91	12.

2. Kann es uns Wunder nehmen, dass so schwer ein ganz reiner Feldspath angetroffen wird, wenn wir berück-

[1]) R (Al, Fe ....) sechswerthig.



sichtigen, dass die Feldspathsubstanz eine ziemlich angreifbare ist und in den meisten Fällen wohl mehr oder weniger verändert vorliegt. Finden wir doch auch selten einen reinen Orthoklas mit seiner theoretisch nothwendigen SiO_2 Menge ausgestattet. So wird manche Analyse, die auf irgend eine Mischung von Albit und Anorthit bezogen werden kann, doch auch anders gedeutet werden dürfen. Immerhin bleibt die häufige Thatsache des bestimmten proportionalen Wachsens von Ca Al bei Abnahme von Si_2 und die in vielen Fällen mit der Tschermak'schen Theorie übereinstimmende Rechnung sehr beachtenswerth. Gar manche sorgfältige Analyse von wohl ausgesuchtem Material stimmt jedoch nicht darauf, z. B. die noch neuerlich von v. Rath[1]) ausgeführte Analyse des Plagioklases aus dem Melaphyr vom Monte Mulatto bei Predazzo, überhaupt nach Rammelsberg's Zusammenstellungen nicht einmal die Hälfte der analysirten Kalknatronfeldspathe.

3. Wenn sich nun Anorthit und Albit mischen, so sollte sich doch wohl Orthoklas und Albit noch eher vermischen. Nach Tschermak sind auch alle natronhaltigen Orthoklase und alle kalihaltigen Albite Mischkrystalle oder besser Mengungskrystalle. Aber hiergegen lehnt sich entschieden die Beobachtung auf. Albit ist häufig auf dem Orthoklas auskrystallisirt, Albit findet sich nicht selten in kleinen Krystallen eingelagert und lamellar verwachsen mit Orthoklas und umgekehrt, aber die meisten klaren natronreichen Orthoklase erscheinen bei der mikroskopischen Ansicht homogen und umgekehrt. So musste neuerdings v. Rath[2]), der sich mehr und mehr zu Tschermak's Theorie bekehrt hat, für den natronreichen Orthoklas von Bolton zugestehen, das Natron möchte wohl zur Constitution dieses Feldspathes gehören.

4. Auch die den plagioklastischen Feldspathen eigenthümliche feine Zwillingsstreifung wird nicht überall be-

---

[1]) Pogg. Ann. **144**, 242.
[2]) Pogg. Ann. **144**, 377.

merkt, wo man sie vermuthen sollte. So fand v. Rath[1]) an dem orthoklastischen Feldspath des Syenits von Laurvig in Norwegen bei überwiegendem Natrongehalt keine triklinische Zwillingsstreifung, während der Plagioklas aus dem Basalt des Hartenbergs im Siebengebirge bei sehr ansehnlichem Kaligehalte keine Spur von Orthoklaseinmengung, auch keine sog. Perthitstreifen erkennen liess. Der Oligoklas aus dem Basalt des Hartenbergs war übrigens offenbar unrein, da er fast 2 p.C. Eisenoxyd (wohl Eisenoxydul) und Magnesia enthielt, welche mit einem Theil des Kalkes einem beigemengten augitischen Fossil angehört zu haben scheinen. Dennoch stimmt die Rechnung auf Albit und Anorthit. Wenn ich daher auf diese Rechnung und jene Theorie nicht allzuviel halte, so darf mir solches wohl nicht übel genommen werden.

Ein weiteres einschlägiges Beispiel kann ich selbst anführen. Unter der schönen Suite älterer und jüngerer krystallinischer Gesteine, die Herr v. Fritsch von seiner Reise nach den westafrikanischen Inseln mitgebracht hat, befinden sich mehrere, der Diabasfamilie angehörige, die mich besonders interessirten. Eines derselben, gabbroähnlich und von mannichfaltiger Zusammensetzung, dessen genaue mikroskopische Untersuchung Herrn v. Fritsch noch beschäftigt, ist mit bis 1 Cm. langen weissen glänzenden triklinen Feldspathkrystallen (Oligoklas) erfüllt. Dieselben zeigten bei der mikroskopischen Betrachtung des von Herrn v. Fritsch präparirten Dünnschliffs im polarisirten Licht nur stellen- und strichweise die charakteristische Zwillingsstreifung, viel weniger, als ihrem Natrongehalt entspricht (s. u.), dabei ist aber auch kein Orthoklas wahrnehmbar. Mag daher in vielen Fällen die trikline Streifung selbst für die mikroskopische Ansicht zu fein sein oder ganz fehlen, oder eine eigenthümliche Ver-

---

[1]) Pogg. Ann. **144**, 256. 378. Für den Orthoklas von Laurvig (Mikroklin Breithaupt) berechnet sich nach Tschermak's Theorie. annähernd 1 Mol. Orthoklas, 3 Mol. Albit, 2 Mol. Anorthit. Dennoch ist von Albit und Anorthit nichts zu sehen.

wachsung stattgefunden haben, wodurch sie dem Auge entzogen wird; sie ist eben kein untrügliches Hülfsmittel beim Studium der Feldspathkrystalle.

5. Wie kommt es, frage ich weiter, dass Albit und Anorthit in einer grossen Menge, namentlich basischer Massengesteine, weit weniger beobachtet wurden als Oligoklas und Labradorit? So findet man den Albit wohl hie und da, namentlich auf Klüften, in den Grünsteinen, in der Hauptmasse derselben sucht man ihn gewöhnlich vergebens, er ist dagegen oft von jüngerer Bildung, z. B. in metamorphischen Gesteinen, auch auf natronreichen Orthoklasen nicht selten. Mechanische Mischungen von Albit- und Anorthitsubstanz wurden bis jetzt nicht beobachtet. Dennoch fasst Tschermak die Kalknatronfeldspathe als Mischungen einfacher Gewichtstheile auf.

6. Ich will durchaus die Möglichkeit des Isomorphismus von Albit- und Anorthitsubstanz nicht bestreiten, aber ich habe meine besonderen Bedenken dabei. Ohne Anstand denke ich mir z. B. Wasserstoff H durch Siliconony1 $Si\,C_8\,H_{19}$, nicht so leicht Si_2 durch $Ca\,Al$ oder $Ca_2\,Al$ durch $Na_2\,Si_2$ ersetzbar.

Warum soll es für die Feldspathe besondere Isomorphiegesetze geben, wenn sie noch so hübsch sind, und selbst Mitscherlich nichts daran auszusetzen fände? Verweilen wir hierbei noch einen Augenblick, um unseren Standpunkt zu erklären. Soll man einen wohl ausgebildeten klaren Kalkspathkrystall mit indessen beträchtlichem Magnesiumcarbonat nicht für Kalkspath, sondern für eine Mischung von Kalk- und Bitterspath erklären, wenn schon an demselben Fundorte weit und breit nur ebenso zusammengesetzter Kalkspath angetroffen wird? Wie steht es mit dem Granat, der in wohl ausgebildeten klaren Krystallen bald reicher an Eisenoxydul oder Manganoxydul, bald an Kalk oder Magnesia ist, wobei dann die Farbe die vorwaltenden Bestandtheile documentirt und bei vollständiger Homogenität die Ansicht von Mischkrystallen nicht wohl zulässt. Soll man, um auf den Feldspath zurückzukommen, den merkwürdigen

monoklinen Hyalophan des Binnenthals, den ich in einem ausgezeichneten, vollkommen klaren Krystall von der Adularform mit demselben Resultate wie Uhrlaub und Stockar-Escher analysirte, auch für ein Gemische erklären? Ich glaube solches nicht, schreibe vielmehr Hyalophan $RO . Al O_3 . 4 Si O_2$ ($R = \frac{1}{2} Ba + \frac{1}{2} K_2, Na_2$). Wir sehen an diesem Beispiel auch, wie ein starker Kaligehalt den Feldspath monoklin macht.

Wir können im Laboratorium mit Leichtigkeit zahlreiche Salze mit mehreren isomorphen Bestandtheilen erhalten, so haben Vohl, Rammelsberg und Weltzien eine grosse Reihe derartiger Sulfate untersucht. Soll man nicht auch auf diese Verbindungen die neue Theorie anwenden und Mischkrystalle annehmen, selbst wenn die Krystalle überaus schön und klar sind und eine eigenthümliche Farbe zeigen? Hier dürfen wir eine solche Annahme indessen absolut nicht machen, da uns nach Weltzien's Versuchen z. B. genau bekannt ist, wie viel Kupfer im rhombischen Zinkvitriol $Zn S O_4 + 7 H_2 O$ oder im monoklinen Eisenvitriol $Fe S O_4 + 7 H_2 O$ eingeführt werden kann, ohne die betreffende Krystallform und den Wassergehalt zu ändern. Würden hier Krystallgemische vorliegen, so müssten die Wassermengen solches documentiren.[1]) Was ich aber in dem einen Fall nicht annehmen kann, davon sehe ich auch in einem anderen ähnlichen ab.

7. Anorthit wird bekanntlich von conc. Salzsäure leicht und vollständig zerlegt, Oligoklas davon so gut wie gar nicht angegriffen. Nach der Mengungstheorie sollte man erwarten, dass aus Kalknatronfeldspathen Kalkfeldspath leichter als Natronfeldspath durch jene Säure ausgezogen werde. Dergleichen ist aber nicht der Fall.

---

[1]) Man berechne z. B. für 6 von Weltzien angegebene Versuche mit Kupfer- und Eisenvitriol (Ann. Chem. Pharm. 91, 295) Schwefelsäure und Wasser, so wird man finden, dass ungefähr gleiche Aequivalente beider Vitriole mit 5 Wasser zusammen in der monoklinen Form des Eisenvitriols krystallisirten.

8. Einige einschlägige Beispiele erlaube ich mir selbst noch vorzubringen.

Oligoklas aus dem Diorit von Hof.

Im Bereich der oberfränkischen Uebergangsgebilde kommen ebensowohl amphibolische, als pyroxenische Grünsteine vor, äusserlich einander oft recht ähnlich. Der schöne grobkörnige Diorit vom heiligen Grabe bei Hof[1]) von 2,723 spec. Gew. besteht der Hauptmasse nach aus Aggregaten eines sehr deutlich gestreiften Feldspaths, der von ächtem Oligoklas nicht zu unterscheiden ist, daneben kommen, wie die directe Betrachtung und ebenso der Dünnschiff zeigt, langsäulenförmige, dünne, ziemlich zersetzte Hornblende-Krystalle und auch einzelne Blätter oder Aggregate von dunkelbraunem Glimmer vor. Apatit ist in sehr dünnen, oft bis 1,5 Cm. langen Säulchen in dem Oligoklas eingewachsen; Magneteisen fehlt fast ganz. Auch durch reichlich vorhandenen, in den Dioriten sonst nur spärlich auftretenden Calcit, der sich schon beim Befeuchten mit Salzsäure zu erkennen giebt, ist das Gestein ausgezeichnet.

---

[1]) Die von Herrn Senfter ausgeführte Analyse desselben ergab:

Kieselsäure	51,02
Titansäure	Spur
Thonerde	17,43
Eisenoxyd	3,05
Eisenoxydul	5,36
Manganoxydul	Spur
Baryt	Spur
Kalk	5,56
Magnesia	2,66
Natron	5,46
Kali	3,44
Wasser	3,24
Kohlensäure	2,17
Phosphorsäure	0,48
Schwefel	Spur
Chlor	Spur
	99,87

Der vorliegende Feldspath ist hell, weisslich, homogen und ziemlich frisch, übrigens an den Rändern oft noch etwas frischer und glänzender als in der Mitte. Auch nach langem Kochen mit conc. Salzsäure behält er seine triklinische Streifung. Wohl auserlesene klare, von milchweissen oder dunkleren Parthien befreite Stückchen zeigten bei 17° 2,664 spec. Gew. Sie wurden in drei verschiedenen Proben analysirt: 1) von mir selbst, 2) von Herrn R. Senfter und 3) von Herrn L. Belli. Das Resultat war in allen drei Fällen ungefähr dasselbe, mit dem alleinigen Unterschiede, dass die Probe 1, welche mit verdünnter Salzsäure und Sodalösung[1]) in gelinder Wärme behandelt war, am wenigsten Eisenoxydul, Kalk und Magnesia enthielt; vom zweiten Material war durch verdünnte Essigsäure Calcit und Apatit extrahirt worden. Die dritte, weniger sorgfältig auserlesene Probe ergab wesentlich mehr Eisenoxydul, Kalk und Magnesia, so dass ich, zumal deren Menge in der ersten Analyse so gut wie Null ist, als bestimmt annehmen muss, die drei Basen gehörten Spuren von anhängender, reiner oder zersetzter Hornblendesubstanz an. Gefunden wurde:

	I.	II.	Mittel
Kieselsäure	63,88	63,09	63,49
Thonerde	23,15	23,27	23,21
Eisenoxydul	Spur	0,28	0,28
Magnesia	0,12	Spur	0,12
Kalk	0,06	0,15	0,10
Natron	8,12	8,28	8,20
Kali	3,32	3,45	3,39
Wasser	1,16	1,09	1,12
	99,81.	99,61.	99,91.

Ich habe mich überzeugt, dass durch die Behandlung mit verdünnter Salzsäure oder Essigsäure im Wesentlichen

[1]) Feldspathe, die an und für sich von nicht zu starken Säuren und Alkalien bei kurzer Behandlung nicht angegriffen werden, vor der Analyse wenigstens mit Essigsäure, besser der Reihe nach mit Salzsäure, Sodalösung und wiederum Salzsäure in gelinder Wärme zu extrahiren, halte ich für sehr nothwendig.

nichts Anderes als die erwähnten beiden, fein im ganzen Gestein versprengten Bestandtheile Calcit und Apatit ausgezogen wurden, ausserdem gingen bei 1) von 1,255 Grm. nur 0,018 Grm. Kieselsäure, Thonerde, Eisenoxydul, sowie Spuren von Magnesia, Kalk und Alkalien in Lösung — auf alle Fälle liegt also hier kein Kalkfeldspath vor und wenn der Alkalifeldspath Oligoklas ist, wofür er seinem physikalischen und chemischen Verhalten gemäss gehalten werden muss, so haben wir es eben mit einem kalkfreien Oligoklas zu thun, womit die Mischungstheorie einen bedeutenden Stoss erlitten hätte, da es nach derselben eben keinen kalkfreien Oligoklas geben kann.

Was die geringe Verunreinigung dieses Feldspaths betrifft, so sind offenbar Eisenoxydul, Magnesia und Kalk, wozu ich wohl 0,30 Kieselsäure und 0,10 Thonerde rechnen darf, für Spuren frischer und zersetzter Hornblendesubstanz in Abzug zu bringen. Rechnet man weiter das Wasser auf Kaolin von der Formel $Al O_3 . 2 Si O_2 + 2 H_2 O$, wodurch der wahren Zusammensetzung des reinen Feldspaths ohne Zweifel näher gekommen wird, so erübrigt:

		Procentisch	Sauerstoff
Kieselsäure	59,46	65,38	34,80
Thonerde	19,90	21,87	10,18
Natron	8,20	9,02	2,33
Kali	3,39	3,73	0,64.
	90,95.	100,00.	

Das Sauerstoffverhältniss 1 : 3 : 10 erscheint daher für diesen Fall wohl am wahrscheinlichsten. Da aber die meisten Feldspathe uns mehr oder weniger kaolinisirt vorliegen, wovon man sich durch Behandlung mit conc. Schwefelsäure, ja schon mit Aetzkali überzeugen kann, indem dadurch Kaolinsubstanz aufgeschlossen wird, so muss Kieselsäure meistens zu niedrig, Thonerde zu hoch bestimmt werden. Orthoklas und Albit, deren Sauerstoffverhältniss 1 : 3 : 12 Niemand bezweifelt, enthalten gewöhnlich weniger als die erforderliche Menge Kieselsäure bei etwas erhöhter Thonerde; ebenso ist es bei dem Oligoklas.

Oligoklas aus dem Gneis von Aschaffenburg.

Wenn überhaupt ganz reine frische Feldspathkrystalle schwierig zu erhalten sind, so ist diese Schwierigkeit für kalkarme Oligoklase ganz besonders gross. Im Gneis des Richtplatzes bei Aschaffenburg kommt Oligoklas in tafelförmigen, sehr frischen, weissen, sogar zuweilen ganz klaren, mit deutlicher Zwillingsstreifung ausgestatteten Partien vor. Da derselbe sich auch als wenig kalkhaltig erwies, wurde zur Analyse geschritten. Hier und da waren mit den Feldspathstücken Quarzkörner verwachsen, welche ich sorgfältigst auslas; wenige anhängende Glimmerblättchen waren leicht zu entfernen.

Heisse, selbst conc. Salzsäure ist fast ohne Einwirkung auf diesen wasserfreien Feldspath und dessen Zwillingsstreifung (es wurden nur Spuren ausgezogen); selbst conc. Schwefelsäure greift nur schwach an. Spec. Gew. 2,643 bei 17°. Die Analyse ergab:

			Sauerstoff	Verhältniss
Kieselsäure[1])	65,58		34,97	10,36
Thonerde	21,72		10,12	3,00
Kalk	0,77	0,22		
Natron	11,49	2,97	3,30	0,98
Kali	0,65	0,11		
	100,21.			

Das Sauerstoffverhältniss 1 : 3 : 10, dem der vorbesprochene Feldspath nahe kam, welches auch bereits Rammelsberg früher in Erwägung zog, z. B. für den klaren Oligoklas von Bodenmais[2]), trifft für den vorliegenden Feldspath fast genau zu; es scheint mir überhaupt das richtige für den Oligoklas zu sein.

---

[1]) Vielleicht eine Kleinigkeit zu hoch, wenn nämlich eine Spur Quarz anhängend geblieben sein sollte.

[2]) Kommt, wie ich an einem schönen Handstück des Herrn F. Hessenberg zu sehen Gelegenheit hatte, mit Orthoklas (resp. Mikroklin Breith.) verwachsen, aber scharf davon abgeschnitten war.

Oligoklas der Diabase.

Gestützt wird diese meine Ansicht noch durch die folgende Betrachtung. Nach R. Senfter's Analysen (s. u.) ergeben sich für die von Salzsäure nicht aufschliessbaren klinotomen Alkalifeldspathe von 4 genau untersuchten Diabasen (3 Nassauischen, 1 Fränkischen) folgende Annäherungswerthe:

	Odersbacherweg	Lahntunnel	Gräveneck	Kupferberg
Kieselsäure	64,04	64,07	62,17	61,47
Thonerde	23,05	23,14	23,89	25,09
Natron	7,49	9,22	7,75	9,31
Kali	4,08	2,22	4,68	2,66
Wasser	1,34	1,35	1,51	1,47.

Bezieht man hier ebenfalls Wasser auf Kaolinsubstanz und berechnet auf 100 Theile, so ergiebt sich:

		Sauerstoff		Sauerstoff		Sauerstoff		Sauerstoff
Kieselsäure	65,92	35,16	65,98	35,19	64,11	34,19	63,26	33,74
Thonerde	21,27	9,91	21,35	9,95	21,95	10,23	23,35	10,88
Natron	8,29	2,14	10,21	2,64	8,69	2,25	10,41	2,69
Kali	4,52	0,77	2,46	0,42	5,52	0,90	2,98	0,51.

Die Sauerstoffmengen verhalten sich also wie

10,62 : 3 : 0,90   10,61 : 3 : 0,93   10,03 : 3 : 0,93   9,30 : 3 : 0,90,

im Mittel wie

10,14 : 3 : 0,92.

Zieht man nun in Erwägung, dass der wahrscheinliche Fehler dieser Verhältnisszahlen für das erste und zweite Glied positiv, für das dritte negativ ist (denn ein von Säure unaufgeschlossenes Silicat pflegt von einem aufgeschlossenen auch nach der Behandlung mit Alkali etwas Kieselsäure zurückzuhalten, ein wenig obiger Thonerde gehört ferner ohne Zweifel der durch Rechnung von jenen Feldspathen separirten Augitsubstanz an, die Alkalien werden aber im Gegentheil bei einer sonst regelrecht ausgeführten Silicatanalyse stets etwas zu niedrig gefunden wegen der vielen analytischen Operationen und unvermeidlichen, wenn auch geringen Verluste), so kann das Sauerstoffverhältniss für diesen Feldspathtypus kaum ein anderes sein als

10 : 3 : 1.

Ich wiederhole, die Tschermak'sche Idee mag eine gewisse Zulässigkeit haben, sie erscheint mir indessen von den vorgebrachten Gesichtspunkten aus als mindestens zweifelhaft. Wie ich nicht umhin kann, zahlreiche, wohl charakterisirte natronreiche Orthoklase oder kalireiche Albite von homogener Masse nicht für Gemenge, sondern für Einzelkörper zu halten, ebenso bleibt für mich der Oligoklas und bis auf weiteres auch der Labradorit als Species fortbestehen. Der Andesin hingegen scheint nur ein kalkreicher Oligoklas zu sein, was neuerdings v. Rath durch Krystallmessungen bestätigte.[1]) Für die mehrerwähnten Feldspathe, deren wirkliches Molekulargewicht wir erst noch kennen lernen müssen, gelten mir daher folgende Formeln:

Orthoklas		Albit
$R Al Si_6 O_{16}$		$R Al Si_6 O_{16}$
$(R = K_2, Na_2)$		$(R = Na_2, K_2)$
	Oligoklas	
	$R Al Si_5 O_{14}$	
	$(R = Na_2, K_2, Ca)$	
Hyalophan	Labradorit	Anorthit
$R Al Si_4 O_{12}$	$R Al Si_3 O_{10}$	$R Al Si_2 O_8$
$(R = K_2, Ba)$	$(R = Ca, Na_2)$	$(R = Ca)$

Wie ich mich schon bei früherer Gelegenheit[2]) ausgesprochen und nach weiteren Erfahrungen nur bekräftigen kann, enthält kein ächter Feldspath schwere Metalle, also namentlich kein Eisen, weder Oxydul noch Oxyd. Auch Magnesia wird in reinen Feldspathen, selbst im Anorthit, dem typischen Kalkfeldspath, nur so spärlich angetroffen, dass man sie für unwesentlich erachten muss. Bei allen Feldspathanalysen bleibt daher wohl zu berücksichtigen, dass

1) das Wasser[3]) Kaolinbildung, also Fortführung von Alkalien anzeigt,

---

[1]) Pogg. Ann. **144**, 233.

[2]) Verh. der k. k. geolog. Reichsanstalt in Wien. 1871. 89.

[3]) Dass unter Umständen etwas H_2O an Stelle von K_2O, Na_2O ..

2) Eisenoxyde, Magnesia und sehr gewöhnlich auch Kalk, wenigstens ein Theil desselben, nicht als Bestandtheile des Feldspathes anzusehen sind, sondern mehr oder minder fein eingemengten anderen Silicaten, namentlich Augit- und Hornblendesubstanz und deren oft kaum gefärbten Zersetzungsproducten angehören.

Wichtigste Gemengtheile der basischen Massengesteine.

Feldspath.

Während in den Hornblendegesteinen so ziemlich alle bekannten Feldspathe, Albit oder Oligoklas indessen vorwiegend constatirt wurden, verursachte die Präcisirung der Feldspathe in den ächten Grünsteinen wegen deren vorzugsweise dichten Beschaffenheit bedeutende Schwierigkeiten.

Die regelmässige Anwesenheit eines klinotomen Alkalifeldspaths in den Diabasen ist lange bezweifelt worden. G. Rose und neuerdings Liebe traten bereits für Oligoklas in die Schranken; nach meinen und R. Senfter's Untersuchungen ist Oligoklas regelmässig und in recht ansehnlicher Menge in den Diabasen vorhanden, wogegen Kalkfeldspath bedeutend zurücktritt, häufig wohl auch gänzlich fehlt, während man ihn früher im Gegentheil für einen sehr wichtigen Bestandtheil der Diabasite ansah.

In den jüngeren Grünsteinen, also namentlich den Basaltiten, scheint der Oligoklas spärlicher als Labradorit vertreten, doch auch hier wohl meistens vorhanden zu sein. An Stelle des Oligoklases hat sich nunmehr Orthoklas, beziehungsweise Sanidin eingestellt, auch wohl kalireicher Nephelin und Leucit. Es giebt Basalte, in denen nur die letzteren vorhanden sind. Aechter Albit und Anorthit wurde in den Grünsteinen wenig beobachtet.

Dass auch in den sehr basischen Massengesteinen neben den basischeren Silicaten von Kalk, Magnesia und Eisen-

---

in einem Feldspath vorhanden, ist immerhin möglich, wenn auch nicht gerade wahrscheinlich.

oxydul beträchtlich saurere Feldspathe angetroffen werden, kann nicht auffallend erscheinen, wenn berücksichtigt wird, dass die starken Basen Kali und Natron auch eine grössere Menge von Kieselsäure zu sättigen im Stande sind.

Zu bemerken erübrigt noch, dass Zeolithe, in der Regel wohl von jüngerer Bildung, in allen Grünsteinen, namentlich den Basaltiten, verbreitet sind; die nähere Constatirung derselben bietet in dichten Gesteinen indessen bedeutende Schwierigkeiten.[1])

Augit und Hornblende.

Es kann nicht meine Absicht sein, an diesem Orte über diese hochinteressanten Mineralien und deren zahlreiche Verwandte, über welche wir überdiess zahlreichen Forschern, namentlich Rammelsberg und neuerdings Tschermak[2]) ausgezeichnete Arbeiten verdanken, mich des Näheren auszulassen. Die Constitution dieser Körper ist immer noch nicht gehörig aufgeklärt (wozu die Schwierigkeit selbige rein aus den Gesteinen auszulesen, nicht wenig beiträgt), namentlich nicht die Rolle, welche Thonerde und Eisenoxyd darin spielen. Die meisten Analysen harmoniren in beiden genügend mit der Bisilicatformel, so dass man dieselbe bis auf weiteres wohl beibehalten darf, um so mehr, wenn man berücksichtigt, dass gefundenes Eisenoxyd wohl oftmals auf anhängende Magneteisenpartikeln zu beziehen ist, wodurch ein etwaiger Basenüberschuss ebenfalls herabgemildert wird. Rammelsberg sieht

---

[1]) Es sei mir an dieser Stelle eine Bemerkung bezüglich des früher von mir untersuchten Basaltes von Rossdorf bei Darmstadt (N. Jahrb. f. Min. 1869. 32) gestattet. Bei Besprechung desselben sagt Roth in seinen Beiträgen zur Petrographie 1869. 183, die von mir angeführten 46,36 % Feldspathsubstanz hätten nicht die Zusammensetzung eines Feldspaths. Freilich nicht. Es wird aber ausdrücklich von mir hervorgehoben, dass Zeolithsubstanz darin einbegriffen sei; ich bezog nämlich jene 46,36 % auf die Restbestandtheile des Gesteins nach Abzug der für Augit, Olivin, Titanmagneteisen, Apatit und Calcit ermittelten Annäherungswerthe.

[2]) Mineralog. Mittheil. 1871. 17.



$\text{ŧR}O_3$ (Thonerde und Eisenoxyd) in Augiten und Hornblenden als isomorph mit $R\,Si\,O_3$ an. Obgleich nun diese Erklärungsweise, ähnlich derjenigen für das Titaneisen, manches für sich hat, erscheint sie mir aus den angeführten Gründen und weil der Isomorphismus von $R\,Si$ und Ꞧ als noch zu wenig feststehend erachtet werden muss, doch zum mindesten verfrüht. Was den ächten Augit anbelangt, der uns in diesen Blättern vornehmlich interessirt, so zeigt derselbe in den ältesten und jüngsten Grünsteinen durchweg ziemlich dieselbe Zusammensetzung; die Menge des Kalkes ist ganz allgemein ungefähr gleich derjenigen von Magnesia plus Eisenoxydul.

Augit und Hornblende treten zuweilen in Gemeinschaft auf, dann ist das Gestein aber doch in der Regel ein vorwaltend augitisches, wie der hornblendeführende Basalt. Ob in manchen dichten Melaphyren auch Hornblende vorkommt, ist noch nicht entschieden.

Chlorit.

Ueber die Mineralien der Chloritfamilie herrscht noch grosses Dunkel, welches auch so leicht nicht gehoben werden wird, da wir es hier namentlich mit Umwandlungsproducten augitischer Fossilien zu thun haben, welche in ihrer Bildung bald mehr, bald weniger vorangeschritten und dazu gewöhnlich schwer rein zu bekommen sind. Der Delessit, Grengesit, Epichlorit, Metachlorit, Aphrosiderit, Pikrolith, auch der Kämmererit und Pennin mit ihren Varietäten sind wohl nur mehr oder weniger reine Repräsentanten einer und derselben Substanz, was auch im Wesentlichen Kenngott's Ansicht ist. Der nach v. Kokscharow monokline Klinochlor scheint übrigens von dem hexagonalen Chlorit verschieden zu sein. Die Rammelsberg'sche Formel $2\,\dot{R}_3\,\ddot{Si} + \dddot{Al}\,\ddot{Si} + 4\,\dot{H} =$
$\overset{II}{R}_6\,\overset{VI}{\text{Ꞧ}}\,Si_3\,O_{15} + 4\,H_2O$ drückt die mittlere Zusammensetzung der Chlorite am besten aus. In den Diabasen ist eisenreicher Chlorit ein fast regelmässiger Gemengtheil, nicht selten der Augit ganz in solchen übergeführt. Fein ver-

theiltes Magneteisen hängt demselben hier gewöhnlich in reichlicher Menge an.

Magnet- und Titaneisen.

Magneteisen ist ein regelmässiger Gemengtheil der basischen Massengesteine älterer und neuerer Zeiten, namentlich der augitischen Gesteine, während es in den Hornblende führenden sparsamer vorzukommen pflegt. In sehr vielen Fällen ist es offenbar Zersetzungsproduct der eisenreichen Pyroxenfossilien, überhaupt sehr häufig von jüngerer Bildung. So kommt Magnetit nicht nur auf das innigste mit Chlorit verwachsen und dem Augit eingestreut, sondern auch nicht selten in feinen Rissen und Sprüngen im Feldspath vor.

Sehr häufig enthält der Magnetit Titansäure. In den Doleriten ist nett ausgebildetes Titaneisen ganz gewöhnlich[1]), aber auch in älteren Grünsteinen wird man es bei fleissigem Beobachten gewiss häufiger finden. Im Diabas des Lahntunnels bei Weilburg kann es recht gut beobachtet werden.

Die Titaneisen zeigen bekanntlich sehr verschiedene Zusammensetzung, der reine Typus wird sogar ziemlich selten gefunden. Wenn man aber berücksichtigt, dass Eisenglanz damit isomorph, überdiess $Fe\,Ti\,O_3$ und $Fe_2\,O_3$ gleichwerthig sind, so wird die schon von Mosander aufgestellte, später auch von Rammelsberg adoptirte Annahme, das Titaneisen sei $Fe\,Ti\,O_3 + x\,Fe_2\,O_3$, wohl plausibel.[2]) Die Titansäure kommt in den basischen Massen-

---

[1]) Nach Sandberger unterscheidet sich der Dolerit (und Anamesit) dadurch von den Feldspathbasalten, dass nur in jenem sehr schwach magnetisches rhomboëdrisches Titaneisen bei völlig zurücktretendem oder selbst fehlendem Magnetit regelmässig vorhanden ist. N. Jahrb. f. Min. 1870. 205.

[2]) Ich untersuchte kürzlich das Titaneisen des Dolerits von Heubach bei Brückenau, welches in bis zollgrossen, aber sehr dünnen, daher beim Zerschlagen der Handstücke leicht zerspringenden Tafeln jenem Gestein angehört, hier und da auch einen gelblichen titansäurehaltigen Ueberzug zeigt. Die Analyse solcher ausgelesenen Krystalle von

gesteinen also wohl in erster Linie als Titaneisen vor, hier und da vielleicht auch isolirt, wie in der That Kosmann[1]) neuerdings sie als Brookit in einem Hyperit beobachtet haben will. Ein geringer Titansäuregehalt ist manchen Augiten eigenthümlich, die Feldspathe sind, wie ich mich häufig überzeugte, frei davon. Titanit, ein verhältnissmässig saures Mineral, dürfte in den ächten basischen Massengesteinen, in denen die Titansäure am liebsten mit dem reichlich vorhandenen Eisenoxydul zusammentritt, zu grossen Seltenheiten gehören. Titaneisen wird bekanntlich von Salzsäure sehr schwer angegriffen. Bei Zusatz von etwas wässeriger Flusssäure löst es sich mit grösster Leichtigkeit, das Eisenoxydul kann dann sofort titrirt werden. Fällt man nach Vertreibung der Flusssäure und Oxydation des Eisenoxyduls mit Ammoniak, filtrirt, glüht und wägt, so resultirt auch aus der Gewichtszunahme nach Ermittelung der in ammoniakalische Lösung gegangenen Stoffe, namentlich der Magnesia, die Menge des Eisenoxyduls.

Die Titansäure ist verbreiteter, als man glauben möchte. Ich fand sie in erheblicher Menge auch in vielen metamorphischen Schiefern und zwar gerade in solchen, welche zu gewissen Grünsteinen in nächster Beziehung stehen. Da sie in den Graniten, Porphyren u. s. f. viel weniger vorkommt, so giebt ihre bemerkbare Anwesenheit auch für ihre Abstammung einen Fingerzeig. Die grünen Schiefer der Alpen sind sehr gewöhnlich in Verbindung mit Titansäure führenden Hornblendeschiefern gelagert.

Apatit.

Seitdem ich darauf aufmerksam machte[2]), dass die Phosphorsäure in Form von Apatit ein viel häufigerer Be-

---

4,70 spec. Gew., welche ein braunschwarzes Pulver lieferten, ergab ungefähr die Zusammensetzung des sogenannten Ilmenits $6 FeTiO_3 + Fe_2O_3$. Prof. Sandberger, der gegenwärtig die Rhönbasaltite näher studirt, wird darauf zurückkommen.

[1]) N. Jahrb. f. Miner. 1871. 501.

[2]) Verh. der k. k. geolog. Reichsanstalt 1868. 344.

standtheil gewisser Massengesteine sei, als seither bekannt war, habe ich diesem Gegenstand noch mehr Aufmerksamkeit geschenkt und darf nunmehr getrost den Satz vertheidigen, dass Apatit, oftmals bis zu mehreren Procenten ein regelmässiger, nur selten fehlender Gemengtheil der basischen Massengesteine, aber auch in anderen plutonischen Gesteinen, namentlich Trachyten und Laven, recht verbreitet ist.

In Dünnschliffen stellt sich der Apatit unter dem Mikroskop ebensowohl in kürzeren sechsseitigen Säulen oder Tafeln, als in langen feinen Nadeln dar, welche andere Gesteinsbestandtheite, namentlich Augit, selbst Feldspath, häufig spiessen, ein Beweis, dass Apatit vorzugsweise zu den älteren und ursprünglichen Gesteinsbestandtheilen gerechnet werden muss. Besonders schön nehmen sich die immer sehr hellen, weissen sechsseitigen Apatitdurchschnitte in den dunklen Augiten aus.

Serpentinbildung.

Die Grünsteine sind nicht selten serpentinisirt. Der deutlich geschichtete oder wenigstens plattenförmige Absonderungen zeigende Serpentin wird vielerorts im Bereiche der krystallinischen Gesteine angetroffen, so in Gesellschaft von Gneis, Granit, Granulit, Olivinfels, Diorit, Gabbro, Diabas, auch von Glimmer-, Talk- und Chloritschiefer, überall aber bei einem ansehnlichen Magnesiagehalte seiner nächsten Genossen. Es muss daher der Kieselsäure und der Magnesia eine ganz besondere Neigung zugesprochen werden, sich zu einer serpentinischen Masse zu vereinigen.

Gerade so wie innige Verknüpfungen von Diorit und Granulit mit Serpentin mehrfach zu registriren sind, ebenso wurde der Serpentin ganz besonders in der Nachbarschaft und in engster Verknüpfung mit Diabas, Hypersthenit und Gabbro nachgewiesen. In den diabasreichen Bezirken des rechtsrheinischen Schichtensystems wird der Serpentin ebenfalls nicht selten gefunden, namentlich am Westerwald. Bei Nanzenbach, im Weilburger Tunnel und

bei Merkenbach unweit Herborn ist der Diabas bei directer Berührung mit Cypridinenschiefer nach Sandberger[1]) in Serpentin umgewandelt.

Die Grünsteine als Muttergesteine vieler nutzbaren Mineralien und Erze.

Es kann nicht meine Aufgabe sein, an diesem Orte über die Natur, das Vorkommen und die Verbreitung von bauwürdigen Erzablagerungen in den verschiedenen Grünsteinen zu reden und die, namentlich in der Uebergangsformation mit denselben auftretenden wichtigen Eisen-, Kupfer- und andere Erze zu besprechen. Dahingegen habe ich noch einen Augenblick zu verweilen bei den metallischen Stoffen und dem Apatit dieser Gesteine und deren Beziehung zu zahlreichen Erzablagerungen auf secundärer Lagerstätte, welche Verhältnisse mich vorzugsweise dem Studium der Grünsteine zugeführt haben.

Bei der Untersuchung der Erzlager auf den barytischen Gängen von Wittichen in Baden waren Sandberger und ich zu dem Resultat gekommen[2]), dass dieselben ihr Dasein vornehmlich den dieselben metallischen Stoffe, als Nickel, Kobalt, Arsen, Wismuth, Silber führenden, in der Gegend sehr verbreiteten Hornblendeschiefern zu verdanken haben. Auch von anderen Orten, z. B. von Annaberg, ist es bekannt, dass Erzgänge sich nach der Richtung von Hornblendeschiefern richten. Es hat diesem Gegenstande namentlich Breithaupt in seiner Paragenesis der Mineralien gebührende Aufmerksamkeit gewidmet.

Besonderes Interesse bieten in dieser Beziehung die nassauischen Diabase, welche ich vor einiger Zeit als das Muttergestein vielfacher Erzablagerungen[3]), namentlich auch des Phosphorits, ansprach, nachdem bereits früher

---

[1]) Rheinisches Schichtensystem, S. 524.

[2]) S. hierüber versch. Mittheil. im N. Jahrb. f. Min, und in Pogg. Ann. 1868 u. 1869.

[3]) Verh. der k. k. geol. Reichsanstalt 1869. 236.



F. Sandberger[1]) und C. Koch[2]) auf deren hohe Bedeutung für die nassauischen Rotheisensteine und Kupfererze aufmerksam gemacht hatten.

Meine damals entwickelte Ansicht kann ich heute nur weiter bestätigen, nachdem ich mich von der grossen Verbreitung der betreffenden Stoffe noch mehr überzeugt habe. Kommen die Erzmittel auch gewöhnlich in jenen Gesteinen nur in geringer Menge vor, so müssen doch ansehnliche Massen in Circulation gekommen sein, wenn man aus der grossen Anhäufung diabasischer Trümmergesteine auf die Thätigkeit eines vielbewegten warmen Meeres in jenen, an Gesteinsausbrüchen reichen Zeiten einen Schluss ziehen darf. Der Erzreichthum des gesegneten Nassauerländchens muss eben vorzugsweise in den Diabasausbrüchen gesucht werden.

Von besonderer Wichtigkeit sind in Nassau neuerdings die Phosphoritvorkommnisse geworden. Dass die Phosphorsäure derselben auf den Diabas zurückzuführen, welcher überall reich an Apatit ist, lässt sich an manchen Schalsteinablagerungen mit Phosphorsäureanreicherungen recht schön verfolgen. Im dem verwitterten grobkörnigen Diabas vom Schiesshaus bei Weilburg fand ich dagegen nur mehr Spuren von Phosphorsäure.

Die Hypersthenite und Melaphyre führen ebenfalls regelmässig Phosphorsäure, beziehungsweise Apatit; in nicht minder erheblicher Menge wie bei den Diabasiten ist solches weiter bei den Basaltiten der Fall. So leitete ich auch den sogenannten Osteolith der Wetterau auf die dortigen phosphorsäurereichen Basaltgesteine zurück.[3]) In

[1]) Jahrbuch des Vereins für Naturkunde im Herzogthum Nassau. 8. Heft. 1852. S. auch Rhein. Schichtensystem.

[2]) Ebendaselbst 13. Heft. 1858.

[3]) In dem Basalt des Rossberges bei Darmstadt wies ich früher (N. Jahrb. f. Min. 1869. 36) 1,32 p.C. Phosphorsäure entsprechend 3,23 p.C. Apatit nach. Diese schöne breite Basaltkuppe ist grösstentheils stark zersetzt und sehr geeignet, die Zersetzungsproducte des Basaltes zu studiren. Hier nun wird ein schöner weisser Osteolith, in Adern das ganz zersetzte und fast phosphorsäurefrei gewordene Gestein durchdringend, stellenweise so reichlich angetroffen, dass in den letzten Jahren mehrere Hundert Centner davon ausgebeutet werden konnten.

den diabasischen und basaltischen Gesteinen finden sich überhaupt Phosphate in Adern, Nestern und Lagern verhältnissmässig häufig.

Aus der gründlichen Zersetzung mächtiger Diabasmassen erklären sich nach meinem Dafürhalten auch am besten die häufig Manganerze führenden dolomitischen Stringocephalenkalke, so wie die mächtigen Rotheisensteinlager und Kupfererzgänge der Schalsteindistricte in der Lahn- und Dillgegend. Interessant ist die an jenen Rotheisensteinen von Sandberger mehrfach beobachtete Umwandlung in Magneteisen. Ich untersuchte kürzlich das, ein ansehnliches Lager im Schalstein bildende Magneteisen von der Grube Stilling bei Nanzenbach und fand durch dessen Analyse[1]) die Abstammung aus einem kieseligen Rotheisenstein bestätigt; dazu erschien der deutliche Nachweis von Zink besonders bemerkenswerth.

Die Kupfererzgänge im Dillenburgischen sind in der Nähe des Diabases am reichsten, und eben solche Erze den Diabasmandelsteinen und Schalsteinen eigenthümlich. Die ebendort brechenden Speiskobalt und Kupfernickel entstammen offenbar dem Diabase, und die erzreichen Kupferschiefer Oberhessens sind wohl ebenfalls Diabasabkömmlinge.

---

[1]) Dieser dichte, derbe, bräunlich schwarze Magnetit enthält:

Eisenoxyd	64,56
Chromoxyd	geringe Spur
Eisenoxydul	21,98
Manganoxydul, Nickeloxydul, Kobaltoxydul, Zinkoxyd	0,50
Magnesia	0,71
Kieselsäure	6,30
Titansäure	Spur
Wasser	5,35
	99,40.

Das bräunlich grauschwarze Pulver zeigt in diesem wie in ähnlichen Fällen das Vorhandensein von Brauneisenstein an.

Auch die wichtigen Eisensteinlager der Uebergangsformation am Harz und an anderen Orten sind an auftretende Diabasite geknüpft. Die kleinen, insbesondere die metallischen Gemengtheile der krystallinischen Massengesteine verdienen unsere hohe Beachtung, weit mehr, als sie seither gefunden haben.

Es wird nun in Nassau an verschiedenen Orten, mehrfach dem Schalstein eingelagert, neben Diabasen und Phosphorit, mit denselben sogar in Contact, ein ausgezeichneter, wie jene Diabasite der paläozoischen Periode angehöriger, jedoch noch etwas älterer Felsitporphyr[1]) von dichter, weisslich grauer bis nelkenbrauner feldsteinartiger Grundmasse, in welcher Feldspathkrystalle leistenförmig oder in grossen weissen Individuen eingewachsen liegen, in ansehnlicher Verbreitung angetroffen. Ich fand in diesen Gesteinen von verschiedenen Localitäten bei wiederholter Untersuchung nur sehr wenig oder gar keine Phosphor-

---

[1]) Der Felsitporphyr von Altendiez von nelkenbrauner Farbe und dichter felsitischer Grundmasse, aus Orthoklas, welcher auch in Zwillingen eingewachsen vorkommt, etwas triklinem Feldspath, wenigen grünen Hornblendekrystallen und ziemlich vielem titanhaltigem Magneteisen bestehend, hier und da mit eingesprengtem, theilweise zu Malachit umgewandeltem Kupferkies versehen, mit Säure nicht aufbrausend, von 2,789 spec. Gewicht bei 16° ergab bei der Analyse durch R. Senfter:

Kieselsäure	68,54
Titansäure	1,36
Thonerde	9,49
Eisenoxyd	8,60
Eisenoxydul	3,23
Manganoxydul	Spur
Kupfer	Spur
Kalk	0,54
Magnesia	0,42
Natron	3,14
Kali	5,11
Wasser	0,30
Phosphorsäure	Spur
Chlor	Spur
	100,73.

Den Phosphorsäuregehalt bestimmte ich früher zu 0,026 p.C.

säure und von schweren Metallen war, von Eisen und wenig Mangan abgesehen, nur hier und da Kupfer bemerkenswerth. Also dürfen jene Porphyre wohl nicht als wesentliche Quellen nassauischer Erzablagerungen angesehen werden.

Methode der chemischen Untersuchung.

Der bei Gesteinanalysen einzuschlagende Gang der chemischen Untersuchung wird zweckmässig in den folgenden Theilen vorgenommen, nachdem Gesteinstücke von möglichst gleichmässiger Beschaffenheit zwischen glattem Papier oder Leinwand so weit als möglich zerkleinert, wobei der Stahlmörser, wenn irgend thunlich, ganz zu vermeiden ist, in einer innen vollständig glatten Achatreibschale zu einem unfühlbar feinen Pulver verrieben und bei 100° bis zum constanten Gewicht ausgetrocknet worden sind.

1. Aufschliessung mit Soda zur Bestimmung der Kieselsäure und aller Metalle mit Ausnahme der Alkalien. Die gewogene Kieselsäure wird mit reiner Flusssäure abgeraucht und der etwaige Rückstand in Anrechnung gebracht. Aus diesem Rückstande, der gewöhnlich im Wesentlichen aus eisenhaltiger Titansäure besteht, bringt man nach Abscheidung der Titansäure das Eisen und etwaige Thonerde in Lösung und hierauf zu dem Uebrigen. Eisenoxyd und Thonerde werden, wenn nur Spuren von Mangan anwesend, mit kohlensäurefreiem Ammoniak, sonst mit Bariumcarbonat oder Ammoniumacetat[1]) gefällt, und ersteres durch Titration mit Chamäleonlösung bestimmt, der Niederschlag von Eisenoxyd und Thonerde immer noch einmal gelöst und mit Ammoniumacetat wieder gefällt, um etwa mit-

[1]) Die schwach salzsaure Lösung wird bis zur beginnenden Ausfällung ammoniakalisch gemacht, mit einer genügenden Menge Essigsäure versetzt, mit Ammoniak wiederum abgestumpft und mit Essigsäure eben angesäuert, längere Zeit gekocht und lauwarm filtrirt; das Filtrat ist weiter einzukochen und ein allenfallsiger kleiner Niederschlag besonders abzufiltriren.

gefällte Magnesia und Kalk zu entfernen, auch auf Phosphorsäure, Titansäure und etwa vorhandene Kieselsäure untersucht, von welcher sich bekanntlich geringe Mengen der ersten Abscheidung zu entziehen pflegen. Der Kalk wird als Calciumoxalat heiss gefällt, nach mehrstündigem Stehen filtrirt und als Calciumsulfat, die Magnesia wie gewöhnlich als Magnesiumpyrophosphat gewogen. Beim Fällen des Mangans (Kobalts, Nickels und Zinks) bediene man sich des ammoniakfreien Einfach-Schwefelammoniums und vermeide den zur völligen Fällung nicht dienlichen Ueberschuss von Salmiak und Ammoniak in der zu fällenden Lösung.[1]) Ueber die Trennung und Bestimmung der genannten vier Metalle habe ich mich am anderen Orte näher ausgesprochen.[2]) Bei nur sehr geringem Niederschlage röste man ab, glühe mehrmals mit etwas Ammoniumcarbonat, wäge und untersuche weiter vor dem Löthrohre.

2. Aufschliessung mit wässeriger, rauchender Flusssäure bei Gegenwart von Schwefelsäure zur Bestimmung der Alkalien, wobei die Titansäure und die übrigen Metalloxyde zur Controle noch einmal bestimmt werden mögen. Die hierzu verwandte Flusssäure muss durch Rectification käuflicher Säure in einer Platinretorte erhalten werden, da die für rein ausgegebene käufliche, in Gutta-Percha-Flaschen versendete Flusssäure stets unrein, namentlich eisenhaltig ist. Die Alkalien führt man zweckmässig nach Abscheidung der Magnesia durch Barythyrat und Entfernung des Barytüberschusses mit Ammoniumcarbonat, wobei mehrmals zu verdampfen ist, in Chloralkalien über und trennt vermittelst Platinchlorid. Nach dem Aufschliessen des Gesteinpulvers mit Flusssäure wird die Masse schwach geglüht, dadurch die Titansäure unlöslich gemacht, mit heisser Salzsäure wiederholt ausgezogen und die rückständige Titansäure schliesslich noch durch Verschmelzen mit Kaliumdisulfat gereinigt. Wenn die Titansäure noch etwas eisen-

---

[1]) Classen, Zeitschr. f. analyt. Chemie 1869. 370.

[2]) Pogg. Ann. **137**, 385.

haltig sein sollte, mag sie vor der letzten Behandlung mit Salzsäure im Schwefelwasserstoffstrom schwach geglüht werden. Zur vollständigen Abscheidung derselben aus der Kaliumdisulfatschmelze habe ich nicht nur starkes und wiederholtes Einkochen, sondern auch Zusatz von einigen Tropfen Salpetersäure vor dem neuen Wasserzusatz zweckmässig gefunden. Man prüfe die Titansäure auch noch spectroskopisch und wird darin oftmals namentlich eine Spur Baryt entdecken.

3. Aufschliessung mit conc. Flusssäure und Schwefelsäure zum Zwecke der Eisenoxydulbestimmung. Die Substanz wird nach einer früher von mir[1]) angegebenen Methode in einem Kolben von eisenfreiem Glase mit conc. Schwefelsäure und rauchender wässeriger Flusssäure erwärmt, nachdem durch ein Stückchen Marmor und wenig Schwefelsäure die im Kolben befindliche Luft durch Kohlensäure verdrängt worden ist. In kürzester Zeit ist das Silicat zerlegt, worauf mit kaltem Wasser verdünnt und das Eisenoxydul mit Chamäleonlösung titrirt wird. Die auf diese Weise gewonnenen Resultate zeigen grosse Uebereinstimmung.

4. Wasser und Kohlensäure. Die Bestimmung des Wassers darf nicht durch Glühen des Gesteinpulvers geschehen, da der Gehalt an Kohlensäure und das Vorhandensein von Eisenoxydulverbindungen die Resultate unrichtig machen würden. Man setze vielmehr eine nicht zu geringe Menge des getrockneten Gesteinpulvers in einem Verbrennungsrohre heftiger Glühhitze aus und fange das Wasser in einem gewogenen Chlorcalciumrohre auf, während man die Kohlensäure durch Barytwasser oder bei grösserer Menge im Liebig'schen Kugelapparate durch Kalilauge absorbiren lässt. Im ersteren Falle wird das gebildete Baryumcarbonat nach dem Aufkochen der Flüssigkeit schnell aufs Filter gebracht, in Sulfat verwandelt, als solches gewogen und die dem gefundenen Bariumsulfat äquivalente Menge Kohlensäure durch Rechnung gefunden.

---

[1]) Neues Jahrb. f. Mineralogie 1869. 32.

Das geglühte Gesteinspulver bedarf nach beendeter Operation einer Prüfung mit Säure auf noch etwa rückständige Kohlensäure; im Falle eines Aufbrausens muss die Kohlensäure in einer neuen Portion, eventuell durch Austreiben mit Schwefelsäure im Will-Fresenius'schen Apparate bestimmt werden.

5. Bestimmung und Analyse des in conc. Salzsäure unlöslichen Theiles. Man behandle auf dem Wasserbade ein bis zwei Tage hindurch, bis keine bemerkbare Veränderung mehr eintritt, mit concentrirter Salzsäure, verdampfe zur Trockne, nehme in verdünnter Salzsäure auf, filtrire ab, extrahire mit Kalilauge, darauf mit Salzsäure, und analysire den gehörig ausgesüssten, bei 100—120° getrockneten Rückstand. Demselben beigemengte, dem aufgeschlossenen Theil zugehörige Titansäure wird in Abzug gebracht.

6. Phosphorsäure, Chlor, Schwefel, Arsen, Quarz und kleine metallische Beimengungen. Mehrere Gramm Gesteinspulver werden mit rauchender Salpetersäure behandelt, um die Kiese zu oxydiren, darauf mit Wasser verdünnt, im Wasserbade allmählich ausgetrocknet, in verdünnter Salpetersäure wieder aufgenommen und das Unlösliche abfiltrirt. In der Lösung fällt man die Schwefelsäure durch Chlorbarium. Nach Beseitigung des überschüssigen Baryts mit Schwefelsäure wird längere Zeit und unter mehrmaligem gelinden Erwärmen mit Schwefelwasserstoff behandelt, um dadurch in saurer Lösung fällbare, etwa vorhandene schwere Metalle und Arsen niederzuschlagen. Nach Abscheidung des Schwefels kann nun die Phosphorsäure durch Ammonium-Molybdat gefällt und als Magnesiumpyrophosphat gewogen werden.

Ist Chlor in mehr wie Spuren vorhanden, so kann solches, wenn, wie gewöhnlich leicht ausziehbar, in einem mit verdünnter Schwefel- oder Essigsäure (worin Apatit löslich) bereiteten Auszuge durch Silberlösung ermittelt werden. Sollte es in grösserer Menge oder fester gebunden anwesend sein, so kann auch, wie es Carius für organische Körper einführte, im zugeschmolzenen Glasrohre

mit Salpetersäure erhitzt, das Rohr in etwas Natriumsulfit enthaltendem Wasser geöffnet und wie gewöhnlich weiter bestimmt werden. Um geringe Mengen von Fluor[1]) aufzufinden, behandle man eine ansehnliche Quantität Gesteinspulver mit conc. Schwefelsäure.

Zur Nachweisung von Schwefelsäure in dem Gestein kocht man mit Wasser aus, dem einige Tropfen Essigsäure zugesetzt sind und versetzt die filtrirte Lösung mit Chlorbarium. Um vorhandenen Quarz zu ermitteln, habe ich die von Müller[2]) angegebene Methode des Erhitzens mit Phosphorsäurehydrat, wovon der Quarz unter 300° kaum angegriffen, alle anderen Silicate aber allmählich aufgeschlossen werden, mehrfach als befriedigend befunden.

Bezüglich der Kiese mag an dieser Stelle bemerkt sein, dass von mässig concentrirter heisser Salzsäure der Magnetkies leicht unter Schwefelwasserstoffentwickelung gelöst wird, Eisenkies und Kupferkies aber der Einwirkung genannter Säure lange widerstehen, so dass nach diesem Princip bei nicht zu kleinen Mengen eine Trennung, namentlich von Eisen- und Magnetkies, ermöglicht wird.

Betreffs der Nachweisung von nur in Spuren vorhandenen Metallen endlich noch Folgendes. Kobalt und Nickel lassen sich vor dem Löthrohre in den betreffenden Schwefelammoniumfällungen nachweisen. Die Nachweisung von sehr wenig Chrom geschieht, wie ich früher angab[3]), leicht, indem man eine dasselbe enthaltende Eisenoxyd- und Thonerdefällung mit Aetzkali und Chamäleonlösung bis zur deutlich grünen Färbung versetzt und nach dem gelinden Erwärmen filtrirt. Nach dem Ansäuern des Filtrats mit Essigsäure und Versetzen mit Bleiacetat lässt die geringste gelbe Färbung, Trübung oder solcher Niederschlag Blei-

---

[1]) Bezüglich der Bestimmung des Fluors vgl. meine Bemerkungen im 7. Bericht des Offenbacher Vereins f. Naturkunde 1866. S. 125 und Fresenius, Zeitschr. f. analyt. Chemie **5**, 190.

[2]) Dies. Journ. **98**, 14.

[3]) N. Jahrb. f. Min. 1869. S. 32.



chromat erkennen, vor dem Löthrohre auf Chrom reagirend, bei grösseren Mengen daraus zu bestimmen.

Nach diesen allgemeinen Entwickelungen wird zuerst Herr R. Senfter die von mir schon vor längerer Zeit begonnenen, von ihm fortgesetzten Arbeiten über den Diabas mittheilen. Mein verehrter Freund, Professor Sandberger, hat dazu eine Reihe von mikroskopischen Schliffbeobachtungen gütigst zur Verfügung gestellt. In der Folge gedenke ich mich weiter mit dem Diabas nahe stehenden Grünsteinen, namentlich dem Melaphyr, Hypersthenit und Gabbro zu beschäftigen.

II. Zur Kenntniss des Diabases;

bearbeitet von

R. Senfter.

Allgemeiner Charakter.

Der Diabas bildet ein grob- bis feinkörniges, äusserst festes und zähes Gemenge von Oligoklas (Labradorit) und Augit, sowie von gewöhnlich fein vertheiltem Chlorit. Charakteristisch ist für diese Felsart die gänzliche Abwesenheit des Quarzes, der nur in zersetzten Gesteinen gefunden wurde, und des nur selten darin beobachteten Glimmers. Alexander Brongniart gebrauchte zuerst den Namen Diabas, allein man verstand darunter anfangs Gesteine, welche man später Diorite nannte. Hausmann[1]), mit klarem Blicke für mineralogische und petrographische Charaktere begabt, führte dann beide Namen bestimmter ein und fixirte sie derart, dass wir nach ihm nunmehr

---

[1]) Bildung des Harzgebirges S. 18.

unter Diabas diejenigen Grünsteine verstehen, welche Augit führen im Gegensatz zur Hornblende, welche dem Diorit angehört, beide verbunden mit einem triklinischen Feldspathe.

Der feldspathige Bestandtheil ist in den Diabasen häufig vorherrschend und erscheint theils in mehr oder minder guten Krystallen, gewöhnlich von deutlicher Spaltbarkeit und nicht selten auch in tafelförmigen Partieen, theils dicht von weisser, graulichweisser oder grünlichweisser Farbe.

Der Augit tritt quantitativ seltener als vorherrschender Gemengtheil auf und zeigt sich von körniger, säulenbis nadelförmiger Beschaffenheit und gewöhnlich von grüner oder schwarzbrauner Farbe.

Der Chloritbestandtheil ertheilt dem Gestein die grüne Farbe und imprägnirt dasselbe gewöhnlich in sehr feinen erdigen, selten in schuppigen Partieen. Je feinkörniger die Gesteinsmasse ist, desto mehr Chlorit ist in der Regel vorhanden. Dass die vorherrschend grünen Farben des Diabases dem chloritischen Bestandtheil zugeschrieben werden müssen, geht schon daraus hervor, dass das Gestein durch Salzsäure zusehends bleicher wird. Als dem Chlorit verwandt oder zugehörig sind die im Diabas beobachteten Mineralien Delessit, Epichlorit, Aphrosiderit und Pikrolith zu erwähnen.

Titanhaltiges Magneteisen wird in nicht unansehnlicher Menge überall angetroffen, es ist auf Klüften und Sprüngen im Feldspath häufig wohl von neuerer Bildung. Apatit scheint nie zu fehlen.

Gewöhnlich ist den Diabasen Calciumcarbonat eingemengt, das dann in feinen unsichtbaren Theilchen aufzutreten pflegt. Accessorische Gemengtheile sind besonders Eisenkies, Magnetkies, Kupferkies, Strahlstein, Asbest, Braunspath, Axinit, Epidot, Olivin, Hornblende, Glimmer, Diallag und einige Zeolithe.

Es sind von Diabas einerseits Uebergänge in Serpentin beobachtet, andererseits mehr oder weniger zersetzte Ab-

änderungen als Aphanite, Schalsteine und andere Diabasconglomerate und Mandelsteine bekannt.

Der Diabas tritt weniger in weit ausgedehnten, als in beschränkteren Ablagerungen auf, obwohl in derselben Gegend oft recht zahlreich versammelte und ansehnliche Massen bildend. Er stellt in der Regel ein ausgezeichnet massiges Gestein dar, welches oft vielfach zerklüftet ist, und bildet Lager, Lagerstöcke, Gänge, Gangstöcke, Kuppen und deckenartige Ausbreitungen im Bereiche der paläozoischen Formationen.

Lager solcher Gebilde finden sich namentlich in Nassau, im Harz, Voigtland, Oberfranken, Westphalen, Devonshire und Norwegen. Dieselben zeigen grosse Verschiedenheit in Form und Ausdehnung; bald erscheinen sie als regelmässige Parallelmassen, bald mit abwechselnden Anschwellungen und Verschmälerungen. Der Diabas hat überhaupt in seinem Vorkommen viel Aehnlichkeit mit Basalt. Sein spec. Gew. schwankt zwischen 2,8 und 3,1. Das gewöhnlich grünlich-graue Gesteinspulver beginnt, wie dasjenige des Basaltes, bei beiläufig 200° sich gelblich zu färben.

Die Diabasgesteine sind nach den allgemein geltenden Ansichten als eruptive Gebilde zu betrachten, obgleich Lagerungsformen vorkommen, welche mit sedimentären Schichtensystemen Aehnlichkeit haben und weiter in solche übergehen. Ueber diese Felsart haben, ausser den schon genannten, namentlich G. Rose, Stifft, de la Beche, Naumann und v. Cotta, die Gebrüder Sandberger, insbesondere F. Sandberger, Delesse, Kjerulf, Streng, Koch, Liebe, v. Klipstein und neuerdings Fellner, Schilling, Kayser und Petersen gearbeitet.

Der Gesteins-Habitus ist sehr verschieden und je nach dem Vorherrschen des einen oder anderen Gemengtheiles und durch die Verschiedenheit der Grösse und Anordnung derselben in einer Reihe von Varietäten ausgeprägt, welche sich nach Petersen's Dafürhalten bezeichen lassen als:

1. Feinkörniger Diabas.
2. Grob- und grosskörniger Diabas.
3. Porphyrartiger Diabas.

4. Dichter Diabas.

5. Schiefriger Diabas.

Im feinkörnigen Diabas sind die Bestandtheile zu einem deutlich krystallinisch-körnigen Gemenge von schwärzlichgrüner Farbe verbunden. Er ist schwer zu unterscheiden von den feinkörnigen Varietäten des Diorits und bildet Uebergänge in den dichten Diabas.

Der grob- bis grosskörnige Diabas bildet ein granitähnliches Gemenge, in welchem sich die einzelnen Gemengtheile leicht zu erkennen geben. Der Augit kommt darin häufig in deutlichen Krystallen vor.

Der porphyrartige Diabas, in welchem der eine oder andere Hauptgemengtheil porphyrartig ausgeschieden ist, stellt sich gewöhnlich von feinkörniger oder dichter Grundmasse dar, in welcher grössere Krystalle von Labrador oder Oligoklas und von Augit eingesprengt sind. Die Farbe der Grundmasse ist in der Regel grünlichgrau bis schwärzlichgrün. Hierher gehört der sogenannte Diabasporphyr und Labradorporphyr, auch viele Variolitgesteine dürften hierher zu rechnen sein.

Die dichten Diabase stellen eine feingemengte Masse dar, worin die einzelnen Bestandtheile nicht mehr zu erkennen sind. Diese ziemlich häufige Varietät ist gewöhnlich chloritreich und von graugrüner, schmutziggrüner oder schwärzlichgrüner Farbe. Es gehört hierher der Diabasaphanit.

Der schiefrige Diabas, dessen Gemengtheile eine mehr oder weniger dickschiefrige Structur angenommen haben, ist von feinkörniger Grundmasse, in welcher der chloritische Bestandtheil besonders vorzuwalten pflegt. Manchmal ist er sehr feinkörnig, kryptokrystallinisch schiefrig. Zu dieser Varietät sind die Diabasschiefer und Aphanitschiefer, graugrün oder dunkelgrün gefärbte, in Gesellschaft der körnigen und dichten Diabase vorkommende Gesteine zu rechnen.

Die wichtigsten Trümmergesteine des Diabases sind:

Der Diabasmandelstein oder Aphanitmandelstein, in welchem Kalkspathkugeln Ausfüllungen von Hohl- oder

Blasenräumen zu bilden pflegen, der Kalkaphanit, wie Naumann den dichten Diabas mit runden Körnern von Calciumcarbonat bezeichnet, der Kalkaphanitschiefer, ein schiefriger Aphanit mit Körnern von Kalkspath, die Diabasbreccie und der Diabastuff, sowie der besonders für Nassau wichtige Schalstein, auf den ich weiter unten zurückkommen werde.

Es dürfte hier am Orte sein, über die nassauischen Diabase, mit deren Vorkommen, Zusammensetzung und Zersetzungsproducten sich die Gebrüder Sandberger in ihrem ausgezeichneten Werke über das rheinische Schichtensystem in Nassau und später F. Sandberger allein wiederholt beschäftigten, noch einige Worte folgen zu lassen, da das Auftreten dieser Gesteine daselbst besonders typisch ist und Petersen und ich uns vornehmlich mit der Untersuchung derselben befasst haben.

In Nassau finden sich grob- bis grosskörnige, porphyrartige und dichte Diabase, letztere beiden vergesellschaftet mit Diabasmandelsteinen und dem eigenthümlichen Schalstein. In der Gegend von Weilburg und Dillenburg sind sie hauptsächlich verbreitet, werden aber auch im angrenzenden sogenannten hessischen Hinterlande und im Kreise Wetzlar angetroffen.

Die grobkörnigen sind in zuweilen sehr regelmässigen rhomboedrischen Blöcken abgesondert. Eisenkies, Albit, (weniger häufig) Analcim, Laumontit und Epidot kommen theils eingesprengt, theils in grösserer Menge ausgeschieden, oder aber auf Klüften darin vor, so namentlich zu Amdorf, Löhnberg, am Kirchhof, Lahntunnel, Webersberg und zu Weinbach bei Weilburg. Manche grobkörnigen nassauischen Diabase, etwas jünger wie die dichten und porphyrartigen, wurden früher als Hyperite angesprochen.

Die porphyrartigen, sowie die dichten Diabase pflegen entweder unregelmässig kugelig oder säulenförmig abgesondert, oder, wie sehr gewöhnlich, unregelmässig in den verschiedensten Richtungen zerklüftet aufzutreten. Auch in dieser Varietät ist Eisenkies häufig eingesprengt oder

eingewachsen. Von sonstigen darin beobachteten Mineralien seien Quarz, Albit, Epidot, Epichlorit, Asbest, seltener Zeolithe, als Laumontit, Prehnit, Stilbit, Analcim und Chabasit angeführt; ihr steter Begleiter ist Kalkspath. Am ausgezeichnetsten kommen die porphyrartigen Diabase bei Nanzenbach und Sechshelden unweit Dillenburg und am Odersbacher Wege bei Weilburg vor. Ziemlich mächtige Kluftausfüllungen werden mitunter von Eisenkiesel und kieseligem Thoneisenstein gebildet, wie an der Haasenhütte bei Niederscheld; da wo sich reinere Rotheisensteine ausgeschieden haben, erlangen solche Lagerstätten eine technische Wichtigkeit, wie z. B. bei Burg, Oberscheld u. a. O. der Gegend von Dillenburg.

Die dichten Diabase bestehen aus einer hellgrauen bis grünen Grundmasse. Die Absonderungen derselben zeigen viel Aehnlichkeit mit denen der porphyrartigen Varietät. Sie bilden zuweilen ausgedehnte selbständige Züge, welche sich zum Theil zu bedeutenden Höhen erheben; gewöhnlich erscheinen sie auf das Innigste verbunden mit Diabasmandelstein und Schalstein, sowie deren Conglomeraten und Breccien. Es finden sich in den dichten Diabasen dieselben Mineralien, wie in den anderen Varietäten.

Die Diabasmandelsteine gehen aus den dichten und porphyrartigen Diabasen in der Weise hervor, dass sich in diesen mehr und mehr Kalkspath in Mandeln anhäuft, mitunter sogar in dem Grade an Quantität zunimmt, dass die Grundmasse das Untergeordnete wird. Wittern dann die Kalkspathmandeln aus, so erscheint das Gestein bienrosig und leicht, wie irgend eine neuere ganz poröse Lava. Uebergänge von Diabasen in Diabasmandelsteine sind häufig, z. B. zu Sechshelden bei Dillenburg und am Odersbacher Wege bei Weilburg beobachtet worden, wobei kaum eine Veränderung der Festigkeit und Structur eingetreten ist.

Die Schalsteine entstehen in ähnlicher Weise aus den Diabasen, wie die Diabasmandelsteine. Sie sind graugrün, schiefrig und stehen in directer Beziehung zu den dichten und porphyrartigen Diabasen. Wenn man berücksichtigt,

dass die nassauischen Diabasausbrüche einer sehr bewegten geologischen Periode angehörten und theilweise unter der Oberfläche eines viel zerstörenden Meeres stattfanden, so finden diese eigenthümlichen Mandelsteine und Schalsteinconglomerate genügende Erklärung. Die Schalsteinbildungen sind reich an Kalkspath in mannichfaltiger Vertheilung und nicht selten dadurch breccienartig geworden. Beim Auswittern des Kalkspaths aus den Schalsteinen entstehen ähnliche Gesteine, wie bei den Diabasmandelsteinen. An seltenen Gemengtheilen enthält der Schalstein Anthracit, Eisenkies, Brauneisenstein, Rotheisenerz und Chloritkörner. Devonische Petrefacten werden darin häufig gefunden.

Kiesel- und Adinolschiefer kommen als Contactmetamorphosen an der Grenze diabasischer Gesteine in Nassau (z. B. bei Dillenburg) ebenso vor, wie sie kürzlich Lossen[1]) und Kayser[2]) vom Harze beschrieben.

Bezüglich der Periode der Entstehung der nassauischen Diabase ergibt sich als Resultat der Untersuchungen der Gebrüder Sandberger, dass diese Gesteine der Zeit der Stringocephalenkalkbildung angehören, mit deren Schichten sie wechsellagern und durch die Schalsteine und Tuffbildungen aufs Innigste verbunden sind. Die Schalsteine enthalten vielerorts Versteinerungen, welche mit denen des Stringocephalenkalkes genau übereinstimmen. Die dem mittleren Nassau eigenthümlichen reichen Rotheisensteinlager, Kupfererzvorkommen, Phosphoritlager und Schwerspathgänge, welche fast ausschliesslich an Diabas und Schalstein gebunden sind, geben diesen Gesteinen noch ein besonderes Interesse.

Feinkörniger Diabas vom Odersbacher Weg bei Weilburg.

Die Weilburger Gegend ist für das Vorkommen der Diabasite sehr bemerkenswerth und haben sich auch meh-

---

[1]) Zeitschr. d. deutsch. geolog. Ges. **21**, 281.

[2]) Ebendas. **22**, 103.



rere Autoren, namentlich F. Sandberger, mit denselben beschäftigt. Der in Rede stehende typische Diabas tritt in einer steil in die Lahn abfallenden Felskuppe am Odersbacher Wege bei Weilburg zu Tage. Er wird hier mantelförmig von einer Schalstein-Breccie umhüllt, mit welcher er innig zusammenhängt.

Das Gestein ist schwarzgrün und äusserst feinkörnig. Auf dem frischen Bruche schillern hier und da Kryställchen von triklinem Feldspath und sehr kleine Kiespartikeln. Der mikroskopische Schliff zeigt viel deutlich gestreiften Feldspath in sehr kleinen Lamellen, meistens schon wolkig und nicht mehr durchsichtig. Der grüne Augit ist fast nie regelmässig durch Flächen begrenzt. Es zeigt sich ferner Magneteisen und zerstreute Aggregate von chloritischer Substanz, dann Eisenkies und viele lange Nadeln und Sechsecke von völlig durchsichtigem Apatit. Durch Behandeln mit Chlorwasserstoffsäure wird der Feldspath stark angegriffen und ist darnach auch mittelst des Polarisations-Apparates keine Streifung mehr an demselben zu erkennen.

Vor dem Löthrohr schmilzt das Gestein zu einem schwarzen Glase; bei der Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure braust es nur stellenweise; seine Härte ist 4 bis 5. Das spec. Gewicht wurde bei 23° = 2,848 gefunden.

Die Analyse ergab folgende Bestandtheile:

	Im Ganzen.	Von Salzsäure nicht aufgeschl.	Von Salzsäure aufgeschl.
Kieselsäure	46,04	29,20	16,84
Titansäure	1,46		1,46
Thonerde	17,35	9,14	8,21
Chromoxyd	Spur		
Eisenoxyd	1,21		1,21
Eisenoxydul	10,59	1,25	9,34
Manganoxydul Kobalt- und Nickelhaltig	0,41		0,41
Zink	Spur		

	Im Ganzen.	Von Salzsäure nicht aufgeschl.	Von Salzsäure aufgeschl.
Baryt	Spur		
Kalk	5,56	1,60	3,96
Magnesia	6,41	0,70	5,71
Natron	3,75	2,97	0,78
Kali	2,11	1,62	0,49
Wasser	3,70	0,53	3,17
Kohlensäure	0,35		0,35
Phosphorsäure	0,64		0,64
Schwefelsäure	Spur		
Schwefel	0,09		0,09
Chlor	Spur		
Fluor	Spur		
	99,67	47,01	52,66

Grobkörniger Diabas vom Lahntunnel bei Weilburg.

Im Fortstreichen des mächtigen Diabaslagers bei Weilburg kommt stellenweise, wie auch anderwärts in diesen Gegenden, eine ausgezeichnete grobkörnige Varietät zur Entwickelung, welche früher gewöhnlich als Hypersthenit, auch wohl als Diorit bezeichnet wurde, so namentlich an der Stelle, an welcher der Lahntunnel durchbricht, von welchem Material man zur Analyse entnahm.

Das Gestein ist im Wesentlichen ein Gemenge von mattem triklinem Feldspath und schwarzem glänzendem Augit. Schon durch die Loupe sind darin überall sehr feine Magneteisen- und Schwefelkieseinsprengungen zu erkennen, welche im mikroskopischen Dünnschliff noch deutlicher werden. Der Schliff zeigt überhaupt viel durchscheinenden und wolkig getrübten triklinischen Feldspath, bräunlich violetten, frischen oder zum Theil schon in den chloritähnlichen, überall in diesen Diabasen verbreiteten Körper umgewandelten Augit, auch viel Magneteisen. Neben letzterem tritt seltener auch hexagonales Titaneisen, zum Theil schon in Umwandlung zu einer weissen opaken Substanz in dem Gemenge auf. Auch Glimmer scheint in sehr

geringer Menge vorhanden zu sein. Apatit ist in langen Nadeln und Sechsecken unangegriffen und farblos zu erkennen. Durch Behandlung mit Salzsäure wird der Feldspath stark angegriffen und lässt nach der Operation auch mittelst des Polarisations-Apparates keine Streifung mehr wahrnehmen, der Eisenkies ist nun aber noch deutlicher geworden.

Vor dem Löthrohr schmilzt das Gestein nur schwer zu einer schwarzgrauen Masse; mit Salzsäure befeuchtet braust es nur an wenigen Stellen. Das spec. Gewicht wurde bei 22° = 2,918 gefunden.

Seine Zusammensetzung ergab sich wie folgt:

	Im Ganzen.	Von Salzsäure nicht aufgeschl.	Von Salzsäure aufgeschl.
Kieselsäure	48,62	30,17	18,45
Titansäure	1,86		1,86
Thonerde	16,25	8,03	8,22
Chromoxyd	Spur		
Eisenoxyd	3,42		3,42
Eisenoxydul	9,12	2,18	6,94
Manganoxydul	Spur		
Kobalt	Spur		
Nickel	Spur		
Kupfer	Spur		
Zink	Spur		
Baryt	Spur		
Kalk	5,91	3,48	2,43
Magnesia	4,93	1,60	3,33
Natron	5,23	3,20	2,03
Kali	1,60	0,77	0,83
Wasser	3,36	0,47	2,89
Kohlensäure	0,13		0,13
Phosphorsäure	0,36		0,36
Schwefelsäure	Spur		
Schwefel	Spur		
Chlor	Spur		
Fluor	Spur		
Organische Substanz	Spur		
	100,79	49,90	50,89

An den Rändern gegen andere Gesteine wird die Structur des grobkörnigen nassauischen Diabases oft mehr und mehr feinkörnig bis dicht, wie am Löhnberger Wege bei Weilburg, Ahausen gegenüber; doch beobachteten die Gebrüder Sandberger bei dieser Varietät nicht die beim dichten und porphyrartigen Diabase so häufigen Uebergänge in Diabasmandelstein und Schalstein.

Porphyrartiger Diabas von Gräveneck bei Weilburg.

Wie einerseits die fein- und grobkörnigen, so sind andererseits die dichten und porphyrartigen Diabasite in Nassau eng verbunden, d. h. sehr gewöhnlich werden dichte Diabase derartig angetroffen, dass in denselben entweder Feldspathsubstanz oder Augit, seltener beide zugleich porphyrartig ausgeschieden vorkommen. Sie werden sehr häufig von Mandelsteinen und Schalsteinen umhüllt und in unmittelbarer Berührung mit Stringocephalenkalk angetroffen. Besonders verbreitet sind sie in der Gegend von Weilburg und Dillenburg. Ein charakteristischer Repräsentant ist das von mir näher untersuchte Gestein von dem Burgberge bei Gräveneck unweit der erstgenannten Stadt.

Der Diabas bildet hier eine schroff in die Lahn abfallende Befgkuppe, worauf die Burgruine und das Dorf Gräveneck liegen. Er erscheint säulenförmig abgesondert und von sehr harter Beschaffenheit. Die Grundmasse ist schwarzgrün, fast dicht, mit bis ein Centimeter grossen eingewachsenen Augiten, sonst sind nur sehr fein eingesprengte Kiese, hier und da auch Würfel oder Pentagondodecaeder von Eisenkies erkenntlich.

Der mikroskopische Schliff zeigt sehr viel violetten Augit, welcher im Längsschnitte deutlich oben und unten durch die Kante der Hemipyramide und im Querschnitte durch $\infty P . \infty \bar{P} \infty . \infty \bar{P} \infty$ begrenzt ist, ferner sind dünne Lamellen von triklinischem Feldspath, klein und sparsam auch hellgrüne Hornblende sichtbar. Die grüne chloritische Substanz sitzt meist wolkig im Feldspath, aber

auch in Sprüngen des Augits. Apatit erscheint in wasserhellen Nadeln und Sechsecken von sehr geringer Dimension, Magneteisen kommt viel vor.

Der Feldspath verhält sich bei der Behandlung mit Salzsäure wie jener der früher beschriebenen Diabase. Er wird davon stark angegriffen und zeigt auch nach der Behandlung damit im Polarisationsapparat keine Streifung mehr.

Vor dem Löthrohr schmilzt das Gestein leicht zu einem schwarzen Email; mit Salzsäure befeuchtet braust es an manchen Stellen auf. Das spec. Gewicht wurde bei 14° = 2,995 gefunden, die Härte beträgt ungefähr 6.

Die Analysen ergaben nachstehende Zahlen für seine Zusammensetzung:

	Im Ganzen.	Von Salzsäure nicht aufgeschl.	Von Salzsäure aufgeschl.
Kieselsäure	41,17	25,39	15,78
Titansäure	3,08		3,08
Thonerde	13,24	5,67	7,57
Chromoxyd	Spur		
Eisenoxyd	3,56		3,56
Eisenoxydul	12,50	2,03	10,47
Manganoxydul	Spur		
Kobalt	Spur		
Nickel	Spur		
Kupfer	Spur		
Blei	Spur		
Baryt	Spur		
Kalk	10,24	4,73	5,51
Magnesia	8,21	2,58	5,63
Natron	2,57	1,84	0,73
Kali	1,60	1,11	0,49
Wasser	3,21	0,36	2,85
Kohlensäure	0,64		0,64
Phosphorsäure	0,53		0,53
Schwefelsäure	Spur		
Schwefel	0,09		0,09
Arsen	Spur		
Chlor	Spur		
Fluor	Spur		
	100,64	43,71	56,93

Grosskörniger Diabas von Tringenstein.

Bei den soeben vorgeführten Diabasen konnte weder der Feldspath, noch der Augit, noch die chloritische Substanz zu einer besonderen Untersuchung gehörig rein isolirt werden. Zu einer solchen, in Anbetracht unserer noch sehr mangelhaften Kenntniss sowohl der feldspathigen wie der chloritischen Substanz des Diabases nothwendigen Arbeit erschien ein Gestein von Tringenstein bei Dillenburg ganz geeignet, dessen stark zersetzter Augit zur Analyse allerdings nicht brauchbar war, dessen Feldspath und chloritischer Bestandtheil aber bei gehöriger Sorgfalt ziemlich gut ausgelesen werden konnten und besonders untersucht wurden.

Der in Rede stehende grosskörnige Diabas von Tringenstein besteht aus weissem, jedoch oft schon grünlich gefärbtem triklinischem Feldspath, bräunlichem glasglänzendem Augit, ziemlich viel Magneteisen, enthält an einzelnen Stellen schuppig körnige Aggregate eines chloritischen Minerals, welches sowohl äusserlich wie seiner Zusammensetzung nach mit dem sogenannten Grengesit harmonirt, dann hin und wieder Eisenkieskryställchen. Eine Gesammtanalyse dieses Diabases wurde nicht ausgeführt.

Chloritischer Gemengtheil.

Das zur Analyse ausgesuchte Material war von schwärzlichgrüner Farbe, undurchsichtig und von schuppig körniger Form. Da die Substanz nur in spärlicher Menge zur Verfügung stand, musste die specifische Gewichtsbestimmung unterbleiben. Vor dem Löthrohr schmilzt dieselbe zu einer schwarzen Kugel, die sich durch den Magneten anziehen lässt. Von Salzsäure wird das Mineral leicht unter Abscheidung pulveriger Kieselsäure zersetzt.

Die Analyse ergab:

		Sauerstoff	
Kieselsäure	28,02	14,94	14,94
Titansäure	Spur		
Thonerde	13,03	6,07	7,70
Eisenoxyd	5,42	1,63	
Eisenoxydul	31,06	6,90	11,80
Kupfer	Spur		
Kalk	1,57	0,45	
Magnesia	10,87	4,53	
Natron	0,40	0,10	
Kali	Spur		
Wasser	9,74	0,66	8,66
	100,11.		

Werden die kleinen Antheile von Kalk, Natron (und Kali) aus guten Gründen auf labradorischen Feldspath bezogen, so wird die Chloritformel nicht wesentlich geändert, das derselben zugehörige Wasser aber soviel höher, dass die von Rammelsberg aufgestellte Formel

$$2\,\dot{R}_3\,\ddot{Si} + \ddot{Al}\,\ddot{Si} + 4\,\dot{H}$$

mit dem Sauerstoffverhältniss

$$\begin{matrix} SiO_2 & & Al_2O_3 & & RO & & H_2O \\ 6 & : & 3 & : & 6 & : & 4 \end{matrix}$$

auch für diesen Chlorit als die beste erscheint.

Vor einiger Zeit hat Liebe[1]) das chloritische Fossil des Diabases als besonderes Mineral, Diabantachronnyn, ansehen zu müssen geglaubt. Auf die Nichtzulässigkeit dieser Annahme hat Kenngott[2]) bereits aufmerksam gemacht; sie leuchtet auch aus den Resultaten meiner Analyse ein.

	Im Ganzen	Labradorit	Rest	Sauerstoff	Procentisch
SiO_2	28,02	6,52	22,50	12,00	25,31
Al_2O_3	13,03	3,73	9,30	4,33 } 5,96	10,46
Fe_2O_3	5,42		5,42	1,63	6,10
FeO	31,06		31,06	6,90 } 11,25	34,94
CaO	1,57	1,57			
MgO	10,87		10,87	4,35	12,23
Na_2O	0,40	0,40			
H_2O	9,74		9,74	8,66	10,96
	100,11		88,89		100,00

[1]) N. Jahrb. f. Min. 1870. S. 2.

[2]) N. Jahrb. f. Min. 1871. S. 51.

Magneteisenpartikelchen hängen dem Chlorit überall an. Trotz sorgfältigster Auslese dürfte daher noch ein wenig Eisenoxydoxydul von obigen Mengen auf Magnetit zu beziehen sein. Solchergestallt stimmt obiger Chlorit auch ziemlich mit demjenigen eines Diabascontactgesteines vom Rabenstein bei Hasselfelde am Harz, wenn bei der von Kayser[1]) mitgetheilten Analyse berücksichtigt wird, dass, wie man zugesteht, etwas Eisenoxydul als Oxyd zu nehmen ist und das Wasser offenbar nicht alles dem Chlorit angehört.

Feldspath.

Aus dem folgenden Ergebniss der Analyse wurde, da geringe Antheile der chloritischen Substanz und von Magneteisen nicht von dem Feldspath mechanisch zu trennen möglich gewesen, Eisenoxydul und Magnesia auf chloritische Substanz berechnet, der Rest Eisenoxydoxydul auf Magneteisen ausgeworfen.

	Im Ganzen	Chlorit	Magneteisen	Rest	Auf 100
Kieselsäure	60,37	3,19		57,18	64,88
Thonerde	19,24	1,48		17,76	20,15
Eisenoxyd	1,10	0,62	0,48		
Eisenoxydul	3,75	3,54	0,21		
Kalk	2,47			2,47	2,80
Magnesia	1,24	1,24			
Natron	9,01			9,01	10,22
Kali	1,38			1,38	1,57
Wasser	1,44	1,11		0,33	0,38
	100,00	11,18	0,69	88,13	100,00

Porphyrartiger Diabas von Kupferberg in Oberfranken.

Ich habe in den Kreis meiner Untersuchungen weiter einige nicht nassauische Diabasite gezogen, so einen ausgezeichneten porphyrartigen aus Oberfranken, woselbst, wie im sächsischen Voigtlande, die Diabase in ansehnlicher Verbreitung mit den Schichten der Uebergangsformation so regelmässig wechsellagern, dass eine gleichzeitige Bildung wie in Nassau für beide Theile angenommen werden muss.

[1]) Zeitschr. d. deut. geolog. Ges. 22, 125.

Aus der schwarzgrünen dichten Hauptmasse unseres Gesteins heben sich grössere hellgrüne Feldspathe deutlich ab. Kiese sind durch ihren Glanz an vielen Stellen kenntlich.

Im mikroskopischen Dünnschliffe erscheinen neben grösseren auch viele sehr kleine und schmale Lamellen von gestreiftem Feldspath. Es zeigt sich weiter viel Augit von violetter Farbe mit deutlichen Umrissen der Krystallform, oft von Sprüngen durchzogen, welche von chloritischer Substanz erfüllt sind, die auch in Pseudomorphosen nach Augit auftritt und in wolkigen Massen in den grösseren Feldspathleisten eingestreut ist. Magneteisen bemerkt man nur in sehr geringer Menge. Apatit kommt in sehr kleinen Nadeln und Sechsecken in geringer Menge ebenfalls vor. Kiese sind sehr deutlich zu erkennen.

Mit Salzsäure befeuchtet braust das Gestein an verschiedenen Stellen. Vor dem Löthrohr schmilzt es nur theilweise, die augitische Substanz sintert dabei zu einem schwarzen Glase zusammen. Das spec. Gewicht beträgt bei 18^0 = 2,969.

Die Bestandtheile sind folgende:

	Im Ganzen	Von Salzsäure nicht aufgeschl.	Von Salzsäure aufgeschl.
Kieselsäure	45,03	28,25	16,78
Titansäure	0,33		0,33
Thonerde	17,59	8,38	9,21
Chromoxyd	Spur		
Eisenoxyd	3,92		3,92
Eisenoxydul	7,80	1,46	6,34
Manganoxydul	Spur		
Kobalt	Spur		
Kalk	10,66	3,40	7,26
Magnesia	6,13	1,94	4,19
Natron	3,81	3,11	0,70
Kali	1,41	0,89	0,52
Wasser	3,39	0,49	2,90
Kohlensäure	0,50		0,50
Phosphorsäure	0,33		0,33
Schwefelsäure	Spur		
Schwefel	0,12		0,12
Chlor	Spur		
	101,02	47,92	53,10

Diabasartiges Gestein von Ribeira de Maçanpes auf Madeira.

Unter den von Herrn v. Fritsch auf der Insel Madeira gesammelten diabasartigen Gesteinen verdient diese, zu den ältesten der Insel gehörige, granitisch körnige, gabbroähnliche, wenig zersetzte, feldspathreiche Felsart ohne chloritische Beimengung namentlich Beachtung.

Der weisse, glänzende, triklinische Feldspath derselben, den ich möglichst rein isolirt und besonders untersucht habe, ist in bis 1 Centimeter langen Krystallen eingestreut und nicht von ächtem Oligoklas zu unterscheiden. Der Augit ist schwarz. Daneben lässt das Mikroskop, theilweise schon das blosse Auge oder die Loupe als accessorische Gemengtheile schwarzbraunen Glimmer, Magneteisen, Apatit und ein gelbgrünes Mineral erkennen. Hin und wieder ist auch Analcim in kleinen Trapezoëdern in Höhlungen eingewachsen, woneben auch einmal Nädelchen eines wie Mesotyp aussehenden Minerals entdeckt wurden. An einigen Stellen braust das Gestein beim Befeuchten mit Salzsäure. Das spec. Gewicht wurde bei 6° = 2,790 gefunden.

Die Analyse ergab:

Kieselsäure	49,15
Titansäure	0,83
Thonerde	17,86
Eisenoxyd	1,07
Eisenoxydul	10,77
Manganoxydul	0,75
Nickel	Spur
Kupfer	Spur
Kalk	6,57
Magnesia	3,24
Natron	5,49
Kali	2,29
Wasser	1,21
Phosphorsäure	0,99
Kohlensäure	Spur
Schwefel	Spur
Chlor	Spur
	100,22.

Sorgfältigst auserlesene Stückchen des erwähnten Feldspathes, welcher vor dem Löthrohr zu einer weissen, glasigen Masse schmolz, lieferten bei der Analyse folgende Werthe:

	Im Ganzen	Augit	Reste	Auf 100
Kieselsäure	60,48	4,54	55,94	61,40
Thonerde	22,13	—	22,13	24,29
Eisenoxydul	1,54	1,54	—	—
Kalk	2,23	2,23	—	—
Magnesia	0,58	0,58	—	—
Natron	8,43	—	8,43	9,25
Kali	2,56	—	2,56	2,81
Wasser	2,05	—	2,05	2,25
	100,00	8,89	91,11	100,00

Auch in dieser Reihe fehlen Eisenoxydul, Kalk und Magnesia in dem beim Augit gewöhnlichen Verhältnisse nicht, sie wurden daher nebenstehend als Augit RO SiO_2 ausgeworfen, der Rest stimmt alsdann gut auf Oligoklas.

Ueberblick. Resultate.

Von den Gesteinen der Diabasfamilie liegen nur wenige gute Analysen vor. Meistens wurde Eisenoxydul und Eisenoxyd nicht getrennt bestimmt, auf Titansäure, Kohlensäure, Phosphorsäure und andere kleine Gemengtheile keine Rücksicht genommen, die getrennte Untersuchung der von Säuren aufschliessbaren und der davon nicht aufschliessbaren Bestandtheile anzustellen unterlassen, häufig nicht einmal Kali von Natron gesondert. Brauchbare Analysen lieferten von ächten Diabasen namentlich Tschermak[1]) von einigen böhmischen und mährischen und Schilling[2]) von mehreren des Südharzes.

[1]) Roth, Beitr. z. Petrographie d. plut. Gesteine 1869. 76.

[2]) Grünstein genannte Gesteine d. Südharzes. In. Diss. Gött. 1869.

Kayser, welcher neuerdings eine bemerkenswerthe Arbeit über die körnigen Diabase des Harzes und deren Contactgesteine veröffentlichte[1]), pulverisirte stets im Stahlmörser und zog nachher mit dem Magnet nicht nur hereingebrachtes Eisen, sondern offenbar überall, wo Magneteisen vorhanden (und solches ist wohl bei allen Diabasen der Fall) selbiges mit aus. Ich stelle die brauchbaren Bauschanalysen zunächst neben die meinigen wie folgt:

[1]) Zeitschr. d. deutsch. geol. Ges. **22**, 103.

	Stransko. Böhmen. Tschermak. (Hayek).	Krockersdorf. Mähren. Tschermak. (Wolff).	Staufenberg bei Zorge. Harz. Schilling.	Hohgeiss. Harz. Schilling.	Laddekenberg. Harz. Schilling.	Nas[illegible] Weg[illegible] Mäg[illegible] spru[illegible] Ha[illegible] Car[illegible] cha[illegible]
Spec.-Gewicht	2,859	2,953	3,003	2,95	2,802	3,0[illegible]
Kieselsäure	51,73	45,26	45,80	45,20	46,60	47[illegible]
Titansäure	—	—	Spur	—	—	[illegible]
Thonerde	15,30	16,02	18,49	13,90	21,60	17,[illegible]
Chromoxyd	—	—	—	—	—	—
Eisenoxyd	10,56	7,29	5,67	9,40	2,86	4,0[illegible]
Eisenoxydul	3,38	7,09	4,90	4,92	6,40	5,8[illegible]
Manganoxydul	—	—	—	—	—	0,5[illegible]
Kobalt	—	—	—	—	—	—
Nickel	—	—	—	—	—	—
Zink	—	—	—	—	—	—
Kupfer	—	—	—	—	—	—
Blei	—	—	—	—	—	—
Magnesia	3,20	6,40	5,74	7,80	6,48	5,5[illegible]
Kalk	6,61	8,11	12,70	12,44	9,25	14,1[illegible]
Baryt	—	—	—	—	—	—
Natron	2,14	4,04	3,20	2,94	3,20	2,4[illegible]
Kali	1,37	0,33	0,60	0,40	0,94	0,3[illegible]
Wasser	4,85	3,60	3,24	3,16	3,10	3,7[illegible]
Phosphorsäure	—	—	—	—	—	—
Kohlensäure	—	0,59	—	—	0,45	—
Schwefelsäure	—	—	—	—	—	—
Schwefel	—	—	—	—	—	—
Arsen	—	—	—	—	—	—
Chlor	—	—	—	—	—	—
Fluor	—	—	—	—	—	—
Organ. Substanz	—	—	—	—	—	—
	99,14	98,73	100,34	100,16	100,88	101,07

Rosstrappe. Harz.	Lupbode bei Allrode. Harz.	Oders-bacher Weg b. Weilburg. Nassau.	Lahntunnel b. Weilburg. Nassau.	Gräveneck b. Weilburg. Nassau.	Kupferberg Ob.Franken Bayern.	Ribeira de Maçanpes. Madeira.
Fuchs.	Kayser.	Senfter.	Senfter.	Senfter.	Senfter.	Senfter.
	3,081	2,848	2,918	2,995	2,969	2,79
46,26	47,36	46,04	48,62	41,17	45,03	49,15
—	0,51	1,46	1,86	3,08	0,33	0,83
19,20	16,79	17,35	16,25	13,24	17,59	17,86
—	—	Spur	Spur	Spur	Spur	—
10,06	1,53	1,21	3,42	3,56	3,92	1,07
10,20	7,93	10,59	9,12	12,50	7,80	10,77
—	0,44	}	Spur	Spur	Spur	0,75
—	—	} 0,41	Spur	Spur	Spur	—
—	—	}	Spur	Spur	—	Spur
—	—	—	Spur	—	—	—
—	—	—	Spur	Spur	—	Spur
—	—	—	—	Spur	—	—
5,52	6,53	6,41	4,93	8,21	6,13	3,24
9,17	10,08	5,56	5,91	10,24	10,66	6,57
—	—	Spur	Spur	Spur	—	—
0,53	2,85	3,75	5,23	2,57	3,81	5,49
0,21	0,84	2,11	1,60	1,60	1,41	2,29
0,53	3,05	3,70	3,36	3,21	3,39	1,21
—	0,26	0,64	0,36	0,53	0,33	0,99
—	0,48	0,35	0,13	0,64	0,50	Spur
—	—	Spur	Spur	Spur	Spur	—
—	FeS_2 1,96	0,09	Spur	0,09	0,12	Spur
—	—	—	—	Spur	—	—
Spur	—	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur
—	—	Spur	Spur	Spur	—	—
—	—	—	Spur	—	—	—
101,68	100,61	99,67	100,79	100,64	101,02	100,22

Bei den ziemlich umfangreichen Untersuchungen Schilling's wurde die mikroskopische Betrachtung nicht ausgeschlossen, diese Arbeiten haben daher besondern Werth. Weniger kann dieses von des Letzteren Analysen auserlesener Diabasfeldspathe behauptet werden, welche bei einem gefundenen Eisenoxydgehalte von 4—5 p.C. offenbar sehr von anhängenden Augit- und Chlorittheilen verunreinigt waren. Auch der von Bischof[1]) aus einem Diabas von Dillenburg auserlesene Feldspath (angeblich Labradorit) ist offenbar so unrein gewesen, dass aus der dafür angegebenen Zusammensetzung keine Schlüsse auf die Natur dieses Feldspaths gezogen werden können.

Wenn man sich die Mühe giebt, aus geeignetem Gestein dieser Gruppe den Feldspath sorgfältig auszusuchen, dann wird man stets nur sehr wenig oder gar kein Eisen und den Kalk gewöhnlich so herabgemindert finden, dass die Annahme eines Kalkfeldspathes nur in zweiter Linie statthaft erscheint. Das Mineral der Pyroxengruppe und dessen Zersetzungsprodukte durchdringen in der Regel den Feldspath, der in den wenigsten Fällen noch klar und farblos ist, und werden bei der Analyse solchen Materiales eben mitanalysirt.

Wenden wir uns nunmehr zur Deutung des von conc. Salzsäure nicht angegriffenen und des davon aufgeschlossenen Theiles der vier in dieser Richtung von mir untersuchten Diabase an Handen der Resultate mikroskopischer Betrachtung.

Nach allen vorliegenden Versuchen wird der Oligoklas wie der unzersetzte Augit — und ächter Augit kommt in den vier genannten Gesteinen vor — von Salzsäure selbst bei längerer Digestion so gut wie gar nicht angegriffen, die unlöslichen Rückstände müssen daher diese beiden Bestandtheile enthalten.

---

[1]) Lehrb. d. chem. u. phys. Geol. 2, 459.

Das titanhaltige Magneteisen löst sich nicht besonders leicht in Salzsäure; bei eintägiger Digestion des feinen Gesteinpulvers mit Salzsäure waren jedoch die schwarzen Pünktchen jener Substanz meistens schon verschwunden. Die unlöslichen Rückstände zeigten entweder gar kein oder nur Spuren von Eisenoxyd, ein Beweis, dass das Magneteisen ausgezogen, aber auch dafür, dass die Augitsubstanz darin kein wesentliches Eisenoxyd enthielt.

Ich habe in den von mir untersuchten Gesteinen keinen gehörig reinen und chloritfreien Augit zur Analyse auslesen können, nur solcher wäre aber zu einer Untersuchung geeignet gewesen, da Augitanalysen aus den grünsteinartigen Gesteinen zur Genüge vorliegen. So führt u. A. Schilling in seiner Arbeit die Zusammensetzung zweier Augite aus körnigem Diabase vom Harz an, auf welche verwiesen sein mag.

In diesen und den meisten ähnlichen Augiten ist ungefähr die Menge des Kalkes gleich derjenigen von Magnesia und Eisenoxydul. Man wird bemerken, dass auch in meinen unlöslichen Rückständen Kalk, Magnesia und Eisenoxydul in diesem Verhältnisse stehen und dass die relativen Verhältnisszahlen dieser drei Oxyde nicht sehr schwanken. Es kann daher wohl kaum ein Zweifel sein, dass alle drei wesentlich auf Augit zu beziehen sind.

Es erübrigt aber solchergestalt für den Feldspath des von Salzsäure nicht aufgeschlossenen Theiles kein oder so wenig Kalk, dass Labradorit, der ja auch von Salzsäure langsam zersetzt wird, nicht angenommen werden kann, dahingegen stimmen die nach Abzug des Augits bleibenden Reste gut auf Oligoklas, wenn man dazu berücksichsigt, dass derselbe mehr oder weniger zersetzt, also alkaliärmer (kaolinisirt) geworden. In Kaolin verwandelten Feldspath beobachtete Koch[1]) in einem bei Manderbach im Dillenburgischen vorkommenden porphyrartigen Diabas. Auch die Analyse des Tringensteiner Feldspaths zeigt, dass nur wenig Kalkfeldspath vorliegt. Denn wenn die

---

[1]) Jahrb. d. Ver. f. Nat. im Herz. Nassau. 1858. **13**, 139.

darin gefundenen Mengen von Magnesia, Eisenoxydul und Kalk auf chloritische Substanz, die offenbar anhängend geblieben war, bezogen wird (der Augit ist hier fast vollständig zersetzt), so erübrigt sehr wenig Kalk für Kalkfeldspath, der wohl als Labradorit anzusehen ist. Albit kommt im Bereich der Diabase und besonders der nassauischen allerdings ziemlich häufig vor, in der Regel aber auf Klüften und mit Kalkspath verwachsen, wie z. B. zu Amdorf bei Herborn, Löhnberg bei Weilburg, im Ruppachthal bei Diez, so dass dieser Feldspath wohl meistens als jüngere Bildung anzusprechen ist. Ueberdies ist er ja kali-arm und für die gefundene Menge Kieselsäure zu sauer, wird auch unter dem Mikroskop leicht erkannt, während Oligoklas und Labradorit selbst mit dem bewaffneten Auge in den Gesteinen nicht wohl von einander zu unterscheiden sind. Vergleicht man die genau ermittelte Zusammensetzung des Oligoklases aus dem Diorit vom heiligen Grabe bei Hof[1]) mit dem Feldspath von Maçanpes und von Tringenstein, so ergiebt sich eine grosse Aehnlichkeit der Mischung. Um so mehr glaube ich im Hinblick auf vorerwähnte Feldspathanalysen zu dem Schlusse berechtigt zu sein, als triklinen Feldspathbestandtheil der Diabase in erster Linie Oligoklas anzunehmen. Die Frage, ob in den Diabasen neben plagioklastischem auch orthoklastischer Feldspath mehr wie ausnahmsweise vorkomme, muss vorläufig noch als eine offene angesehen werden.

Wird in obigen Analysen das Wasser bei der Feldspathsubstanz, die offenbar kaolinisirt, belassen — reine Augitsubstanz denken wir uns überdies wasserfrei — weiter einerseits keine Thonerde für Augit entnommen (obgleich derselbe wohl etwas Thonerde enthält), aber auch andererseits kein Kalk zum Feldspath gezogen, der davon noch etwas enthalten könnte, so ergeben sich als Annäherungswerthe für obige vier nicht aufgeschlossene Theile:

---

[1]) S. oben.

Von conc. Salzsäure nicht aufgeschlossen.

Für Augitsubstanz.

	Odersbacher Weg			Lahntunnel			Gräveneck			Kupferberg		
		Sauerstoff	p.C.		Sauerstoff	p.C.		Sauerstoff	p.C.		Sauerstoff	p.C.
SiO_2	3,80	2,03	51,71	7,94	4,22	52,24	10,63	5,67	53,23	7,72	4,12	53,17
FeO	1,25	0,28	17,00	2,18	0,48	14,34	2,03	0,45	10,17	1,46	0,32	10,06
CaO	1,60	0,46 } 1,02	21,77	3,48	0,99 } 2,11	22,89	4,73	1,35 } 2,83	23,69	3,40	0,97 } 2,06	23,41
MgO	0,70	0,28	9,52	1,60	0,64	10,53	2,58	1,03	12,91	1,94	0,77	13,36
	7,35		100,00	15,20		100,00	19,97		100,00	14,52		100,00

Für Feldspathsubstanz.

	Odersbacher Weg			Lahntunnel			Gräveneck			Kupferberg		
		Sauerstoff	p.C.		Sauerstoff	p.C.		Sauerstoff	p.C.		Sauerstoff	p.C.
SiO_2	25,40	13,54	64,04	22,23	11,85	64,07	14,76	7,87	62,17	20,53	10,95	61,47
AlO_3	9,14	4,26	23,05	8,03	3,74	23,14	5,67	2,64	23,89	8,38	3,90	25,09
Na_2O	2,97	0,76	7,49	3,20	0,82	9,22	1,84	0,47	7,75	3,11	0,80	9,31
K_2O	1,62	0,27 } 1,50	4,08	0,77	0,13 } 1,37	2,22	1,11	0,19 } 0,98	4,68	0,89	0,15 } 1,38	2,66
H_2O	0,53	0,47	1,34	0,47	0,42	1,35	0,36	0,32	1,51	0,49	0,43	1,47
	39,66		100,00	34,70		100,00	23,74		100,00	33,40		100,00

Vielleicht dürften von den durch Säure in Lösung gegangenen Mengen von Natron und Kali noch Antheile auf diese Feldspathsubstanz entfallen, in welchem Falle indessen alkalihaltiger Labradorit und Zeolith im löslichen Theil auf ein Minimum reducirt würden. Dass schon bei Behandlung der Feldspathsubstanz mit kaustischem Alkali Kieselsäure und Thonerde im Kaolinverhältniss gelöst werden, davon habe ich mich durch den Versuch überzeugt. So wurden von dem Odersbacher Diabas im Ganzen 1,56 p.C. Kieselsäure und 1,21 p.C. Thonerde, auf den Feldspath bezogen 3,94 p.C. Kieselsäure und 3,06 p.C. Thonerde ausgezogen; dass die Feldspathsubstanz des unlöslichen Theiles etwas mehr Kieselsäure und Thonerde als der Formel des Oligoklases entspricht, sowie ferner constant etwas Wasser aufzuweisen hat, darf daher nicht Wunder nehmen.

Von den durch conc. Salzsäure aufgeschlossenen Bestandtheilen sondere ich weiter die Kohlensäure als Kalkspath und die Phosphorsäure als Apatit aus. Es ergiebt sich dann Folgendes:

Von conc. Salzsäure aufgeschlossen.

Kalkspath.

	Odersbach. Weg	Lahntunnel	Grävenøck	Kupferberg
CO_2	0,35	0,13	0,64	0,50
CaO	0,45	0,17	0,82	0,63
	0,80	0,30	1,46	1,13

Apatit.

P_2O_5	0,64	0,36	0,53	0,33
CaO	0,76	0,43	0,63	0,38
$CaCl$	0,18	0,10	0,14	0,09
	1,58	0,89	1,30	0,79

Reste.

$Si O_2$	16,84	18,45	15,78	16,78
$Ti O_2$	1,46	1,86	3,08	0,33
$Al O_3$	8,21	8,22	7,57	9,21
$Fe O_3$	1,21	3,42	3,56	3,92
Fe O	9,34	6,94	10,47	6,34
Mn O, Co Ni haltig	0,41	—	—	—
Ca O	2,66	1,78	3,99	6,21
Mg O	5,71	3,33	5,63	4,19
$Na_2 O$	0,78	2,03	0,73	0,70
$K_2 O$	0,49	0,83	0,49	0,52
$H_2 O$	3,17	2,89	2,85	2,90
S	0,09	—	0,09	0,10
	50,37	49,75	54,24	51,20

Versuchen wir nun auch, die chloritischen Reste zu sondern, so ergeben sich dabei mancherlei Schwierigkeiten, denn darin sind ja ausser dem Chlorit und löslichen Feldspath auch das titanhaltige Magneteisen und etwaige Antheile von Mineralkörpern, die aus der Zersetzung des Augites und Feldspathes noch hervorgegangen sind, also z. B. zeolithische Substanz mit inbegriffen. Da man kiesreiche Parthien natürlich nicht zur Analyse verwendet hatte, so darf es nicht Wunder nehmen, dass Schwefel überall nur wenig sich ergab. Seine Menge wird durch das wenige Mangan, Kobalt und Nickel wohl ungefähr aufgewogen.

Wählen wir die chloritischen Reste der Diabase vom Odersbacher Weg und von Gräveneck (im chloritischen Rest des Lahntunneldiabases ist das viele Alkali schwer unterzubringen, in ebendemselben und im Kupferberger Gestein fehlt es für Eisenchlorit und Titanmagneteisen an Eisenoxydul), beziehen das Wasser, die ganze Magnesia, das entsprechende Eisenoxydul, Thonerde und Kieselsäure auf chloritische Substanz von der Formel $2 \dot{R}_3 \ddot{Si} + \ddot{Al} \ddot{Si} + 4 \dot{H}$ und eliminiren, von einem etwaigen kleinen Eisenoxydgehalte des Chlorites absehend,

das Eisenoxyd, den Rest des Eisenoxyduls und die Titansäure als Titanmagneteisen, so ergeben sich folgende Werthe:

Chlorit

	Odersbacher Weg	Sauerstoff	Procentisch	Gräveneck	Sauerstoff	Procentisch
$Si O_2$	7,93	4,23	26,33	7,12	3,80	26,72
$Al O_3$	4,54	2,11	15,07	4,08	1,90	15,31
Fe O	8,77	1,95	29,12	6,97	1,55	26,15
Mg O	5,71	2,28	18,96	5,63	2,25	21,13
$H_2 O$	3,17	2,82	10,52	2,85	2,53	10,69
	30,12		100,00	26,65		100,00

Titanmagneteisen

	Odersbacher Weg	Gräveneck
$Ti O_2$	1,46	3,08
$Fe O_3$	1,21	3,56
Fe O	0,57	3,50
	3,24	10,14

Reste

	Odersbacher Weg	Sauerstoff	Procentisch	Gräveneck	Sauerstoff	Procentisch
$Si O_2$	8,91	4,75	53,97	8,66	4,62	49,88
$Al O_3$	3,67	1,70	22,23	3,49	1,63	20,11
Ca O	2,66	0,76	16,11	3,99	1,14	22,98
$Na_2 O$	0,78	0,20	4,72	0,73	0,19	4,21
$K_2 O$	0,49	0,08	2,97	0,49	0,08	2,82
	16,51		100,00	17,36		100,00

Die solchergestalt erhaltenen Werthe können natürlicherweise nur sehr approximative sein. So stellt sich die chloritische Substanz jedenfalls zu hoch, da von dem Wasser, woraus dieselbe berechnet wurde, etwas den letzten Resten angehören wird; das Eisenoxydul für das Titanmagneteisen, namentlich das erstere, ist daher offenbar zu niedrig. Immerhin geben obige Zahlen einige Einsicht in das Gesteinsgemische.

Die letzten Reste enthalten ausser etwas zeolithischen Substanzen im Wesentlichen wohl Kalkfeldspath, aber weder für Labradorit noch für Anorthit erhält man brauchbare Zahlen, die im ersteren Falle besser auf Labradorit, im anderen besser auf Anorthit zu beziehen sind, obgleich die Thonerde für Anorthit viel zu niedrig sein würde.

Wir haben oben gesehen, dass der Kalk in den von Salzsäure nicht aufgeschlossenen Gesteinsantheilen nothwendigerweise vom Augit in Anspruch genommen wird. In dem Feldspath des Diabases von Tringenstein blieben jedoch nach Abzug des Chlorites 2,47 p.C. Kalk im Feldspath übrig. Jener Feldspath war aber nicht mit Salzsäure behandelt, der Kalkfeldspath nicht ausgezogen worden. Den betreffenden Kalkgehalt (und zwar wohl mit etwas Natron) auf Labradorit zu beziehen, wird daher um so mehr nahe gelegt, als für in so beträchtlicher Menge anwesenden Anorthit viel zu wenig Thonerde vorhanden wäre.

Die wichtigsten Resultate dieser Arbeit sind daher folgende:

1. Die Diabase enthalten regelmässig einen triklinen Alkalifeldspath, welcher nach den vorliegenden Erfahrungen als Oligoklas angesehen werden muss, daneben wohl in den meisten Fällen einen Kalkfeldspath, wahrscheinlich Labradorit.

2. Der zweite Hauptbestandtheil ist ächter Augit, in welchem die Menge des Kalkes ungefähr gleich derjenigen von Magnesia plus Eisenoxydul zu setzen ist.

3. Ein fast ebenso gewöhnlicher Bestandtheil, aus dem Augit hervorgegangen, ist Eisenoxydul-Magnesia-Chlorit, dessen Zusammensetzung mit der üblichen Chloritformel harmonirt.

4. Titanhaltiges Magneteisen und Apatit fehlen niemals.

5. Auch Calcit, allerdings oftmals nur in sehr geringer Quantität, gehört dem Gestein regelmässig an.

6. Der Diabas führt so gewöhnlich gerade solche metallische Stoffe, welche in seinem Bereich oder in seinen Trümmergesteinen in Erzablagerungen angetroffen werden, dass letztere aus guten Gründen als Auslaugungsproducte jenes Muttergesteines angesehen werden können.

7. Dem ächten Diabas sind manche Gesteine zuzuziehen, welche als Hyperite aufgeführt wurden. Solches gilt namentlich von den nassauischen Hyperiten.

Elektrolyse der Itaconsäure;

von

Georg Aarland.

Die organische Chemie hat zwar gegenüber den elektrolytischen Untersuchungen auf anorganischem Gebiete in der Literatur nicht viel Arbeiten aufzuweisen, doch haben die vorhandenen sehr interessante Resultate gegeben. Ueberhaupt ist der Stoff, den uns die organischen Körper zur Elektrolyse bieten, ein so reichhaltiger und noch so wenig bearbeiteter, dass den elektrolytischen Versuchen in diesem Theile der Chemie eine grosse Zukunft bevorsteht. Ich glaube, in vielen Fällen wird die Elektrolyse organischer Verbindungen sehr zur Aufklärung über ihre chemische Constitution beitragen.

Kolbe[1]) ist der Erste gewesen, welcher erkannt hat, wie wichtig die Anwendung der Elektrolyse für die Erforschung der organischen Verbindungen ist, welcher Untersuchungen in dieser Richtung angestellt und somit einen neuen Weg gezeigt hat, auf welchem man Einsicht in die näheren Bestandtheile derartiger Verbindungen bekommen kann.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **69**, 257.

Kolbe begann damit, concentrirte Lösungen von valeriansaurem und essigsaurem Kalium den Einwirkungen des elektrischen Stromes zu unterwerfen. Die Apparate, deren er sich zu seinen Arbeiten bediente, sind in den Annalen für Chemie und Pharmacie[1]) beschrieben und abgebildet. Die Resultate waren sehr günstige. Aus erstgenanntem Körper erhielt Kolbe ausser Sauerstoff und Wasserstoff eine ölartige Flüssigkeit, welche der Formel $C_5 H_{11}$ entsprach, und die er Valyl nannte; aus dem essigsauren Kalium hingegen ausser Sauerstoff und Wasserstoff ein Gas, welches aus Methyl und Methyloxyd bestand.

Nach diesen von Kolbe angestellten Versuchen, welche ins Jahr 1849 fallen, veröffentlichte Kekulé[1]) im Jahre 1864 Untersuchungen über Elektrolyse zweibasischer organischer Säuren. Gegenstand dieser Abhandlung sind die Bernsteinsäure, Fumarsäure, Maleinsäure und Brommaleinsäure. Kekulé bekam bei der Elektrolyse der genannten Säuren aus ersterer neben Kohlensäure und Wasserstoff, Aethylen, aus den beiden isomeren Verbindungen, Fumar- und Maleinsäure, Acetylen, während er bei der zuletzt angeführten Brommaleinsäure, wegen der geringen Menge an Material, die Resultate nicht mit Sicherheit anzugeben vermochte. Sicher ist nur, dass er einen bromhaltigen Körper erhielt, welcher höchst wahrscheinlich Bromacetylen war.

Von diesem Jahre an bis auf die Gegenwart hat die Literatur nur noch wenige Arbeiten über Zersetzungen organischer Körper durch den elektrischen Strom aufzuweisen. A. Brester[2]) veröffentlichte 1866 eine Arbeit über die Elektrolyse von Körpern aus der Fettsäurereihe, der Benzoesäure u. a. m. Ferner wären zu nennen die Untersuchungen von Bourgoin. Dieser Chemiker elektrolysirte ausser einer Anzahl von Säuren und deren Salzen,

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 131, 79.

[2]) Jahrb. d. Chem. 1866. 84. ff.

als: Ameisensäure[1]), Essigsäure[2]), Benzoësäure[3]), Aepfelsäure[4]), Oxalsäure[5]), Bernsteinsäure[6]) und Weinsäure[7]), auch eine Reihe von Pflanzenalkaloiden, als: Strychnin, Atropin[8]) u. s. f. Die Versuche stellte er auf die verschiedenste Art und Weise an. So elektrolysirte er die Säuren für sich, deren neutrale, resp. sauren Salze, sowohl in concentrirten als verdünnten Lösungen. Seine Resultate hier anzugeben, würde zu weit führen. Ich begnüge mich, auf die Originalabhandlungen hinzuweisen. Die letzten Untersuchungen, welche ich noch citiren will, sind die über die Elektrolyse der Thioessigsäure und der Thiobenzoesäure von N. Bunge[9]). Aus der Thioessigsäure resultirte das Bisulfür des Acetyls, aus der Thiobenzoesäure hingegen das Bisulfür des Benzoyls.

Es bleibt mir jetzt übrig, die Kekulé'sche Arbeit etwas ausführlicher zu besprechen.

Kekulé denkt sich die Einwirkung des elektrischen Stromes speciell auf zweibasische organische Säuren und deren Salze in folgender Weise verlaufend. Bekanntlich wirkt der elektrische Strom auf organische Salzlösungen in der Art ein, dass am negativen Pole das Metall abgeschieden wird, welches, wenn es das Wasser zersetzen kann, sich mit dem Sauerstoff desselben verbindet und Wasserstoff frei macht; während am positiven Pole die Säure sich vorfindet. Die Zersetzung der organischen Säure betrachtet Kekulé mit Kolbe und Anderen als secundäre Reaction, von der Ansicht ausgehend, dass der Sauerstoff, welcher durch Wasserzersetzung frei wird, oxydirend auf die organische Säure einwirke. Dieser frei werdende Sauerstoff muss dem am negativen Pole sich

[1]) Bull. soc. chim. 9, 38.
[2]) Compt. rend. 65, 998.
[3]) Bull. soc. chim. 9, 431 u. 10, 209.
[4]) Bull. soc. chim. 9, 427.
[5]) Bull. soc. chim. 10, 3.
[6]) Bull. soc. chim. 9, 301.
[7]) Compt rend. 65, 1144.
[8]) Bull. soc. chim. 12, 433.
[9]) Ber. Berl. chem. Ges. 1870. 295.

ansammelnden Wasserstoff, und folglich auch der im organischen Salze enthaltenen Menge Metall äquivalent sein. „Mithin", sagt Kekulé, „wird er direkt durch die Basicität der Säure angezeigt." Kekulé führt weiterhin mehrere Formeln an, welche einen ungefähren Massstab für die bei der Elektrolyse vor sich gehenden chemischen Processe liefern sollen, und schliesst daraus, „dass alle Säuren, deren Basicität ebenso gross ist, als ihre Atomigkeit, bei der Zersetzung durch den galvanischen Strom Kohlenwasserstoffe erzeugen müssen".

Kekulé hat ausser den früher schon angeführten Versuchen auch die Itaconsäure, Aepfelsäure u. s. w. dem elektrischen Strom ausgesetzt, ohne jedoch befriedigende Resultate erhalten zu haben. „Aus der mit der Fumarsäure homologen Itaconsäure" schreibt Kekulé, „habe ich bis jetzt kein dem Acetylen ähnliches Gas (Allylen) erhalten können". Da nun Kekulé von der Wiederholung dieser Arbeit Abstand genommen zu haben scheint, und doch gerade die drei isomeren Säuren, Citracon-, Itacon- und Mesaconsäure, welche als Allylendicarbonsäuren bezeichnet werden können, erwarten liessen, dass sie drei isomere Allylene liefern würden, so habe ich es unternommen, die Untersuchung dieser drei Säuren vorzunehmen. Dieselbe soll gleichzeitig den Zweck haben, den experimentellen Beweis zu liefern, ob die Ansicht Carstanjen's[1]), welcher die Existenz von sechs isomeren Allylenen annehmen zu müssen glaubt, in der That richtig ist. Nach ihm sind für den Kohlenwasserstoff C_3H_4, welcher noch vier freie Verwandtschaftseinheiten besitzt, sechs verschiedene Modificationen möglich:

I	II	III	IV	V	VI
CH_3	CH_3	CH_2-	CH_2-	$CH=$	$CH=$
$C=$	$CH-$	$C=$	CH_2	CH_2	$CH-$
$CH=$	$C\equiv$	CH_2-	$C\equiv$	$CH=$	CH_2-

Diese sechs Modificationen nach den Gesetzen der Bindungstheorie auf drei zu reduciren, hält Carstanjen

[1]) Dies. Journ. 1871. 4, 419.

für nicht annehmbar, da ja bis jetzt bereits vier isomere Säuren von der Formel C_3H_4 $(COOH)_2$, welche das Radical C_3H_4 enthalten, bekannt seien, nämlich Itacon-, Citracon-, Mesacon- und Paraconsäure. Die Verschiedenheit dieser Säuren muss durch die Constitution des Radicals C_3H_4 bedingt sein. Auch meint Carstanjen, dass zwei weitere Säuren dieser Formel noch entdeckt werden möchten. Die bei der Elektrolyse der Citraconsäure erhaltene Säure, welche den Schmelzpunkt 200,5° zeigte, und welche Carstanjen für eine fünfte isomere Säure hielt, erwies sich als Mesaconsäure, wie ich später nachweisen werde.

Von diesen sechs isomeren Allylenen würden nach Carstanjen's Ansicht die unter I, II, VI angeführten ein durch Metalle vertretbares Wasserstoffatom besitzen, V dagegen zwei, und III und IV gar keines.

Ein Wasserstoffatom wird um so leichter gegen Metalle austauschbar sein, je elektronegativere Eigenschaften das mit ihm verbundene Kohlenstoffatom noch besitzt. Carstanjen führt hierauf die Darstellung von Allylen aus Dichloracetonchlorid von Borsche und Fittig an; die diesem Körper zukommende Formel ist:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ \dot{C}Cl_2 \\ \dot{C}HCl_2 \end{array}$$

Durch Behandlung mit Natrium erhält man ein Allylen, welches der Formel I entspricht. Das Isodichloracetonchlorid, welches durch Oxydation des Dichlorhydrin und nachherige Behandlung mit fünffach Chlorphosphor entstehen wird, und welches die Formel

$$\begin{array}{l} CH_2Cl \\ \dot{C}Cl_2 \\ \dot{C}H_2Cl \end{array}$$

hat, müsste nach Wegnahme des Chlor durch Natrium ein der Formel III entsprechendes Allylen liefern; also ein Allylen, welches kein gegen Metalle austauschbares Wasserstoffatom besitzen würde. Ich beschäftige mich mit Versuchen dieses Allylen darzustellen. Dem Allylen, welches durch Entchlorung des Tetrachlorglycids resultirt, können nach seiner Entstehung zwei Formeln zukommen:

$$\begin{array}{lcl} CH_2 - & & CH = \\ C = & \text{und} & CH - \\ CH_2 - & & CH_2 - \end{array}$$

Pfeffer und Fittig[1]), welche hierüber gearbeitet haben, beobachteten beim Durchleiten des Allylengases durch ammoniakalische Kupferchlorürlösung, dass ein Theil davon absorbirt wurde und den gelben Niederschlag von Allylenkupfer erzeugte, der andre Theil dagegen eine zweite Flasche mit Kupferchlorürlösung durchstrich, ohne dieselbe zu trüben. Beide Chemiker vermutheten, jenes Gas sei Propylen gewesen. Carstenjen hält es für wahrscheinlicher, Pfeffer und Fittig hätten ein Allylen bekommen, welches keinen Metallwasserstoff besitzt aber von Brom absorbirt wird und damit Alyllendibromid, und durch Aufnahme von weiteren zwei Aequivalenten Brom ohne Bromwasserstoffentwickelung, das Tetrabromid bildet. Dieser letzte Versuch, sagt Carstanjen, sei gerade der allein maassgebende, um nachzuweisen, ob ein Gas Propylen oder Allylen sei. Denn die Analyse von Körpern mit so hohem Brom- und niedrigem Wasserstoffgehalt kann nicht allein maassgebend sein.

Sehr wichtige Aufschlüsse wird die Synthese der Säuren von der Formel $C_3 H_4 (COOH)_2$ bringen, welche Arbeit Carstanjen sich vorbehalten hat. Da man auf verschiedene Weise Allylen darzustellen vermag, aus Verbindungen, über deren Constitution man vollständig unterrichtet ist, so wird es vielleicht möglich sein, durch Umwandlung der Allylenbromide in die Cyanide, und Behandlung derselben mit kaustischen Alkalien, die Synthese dieser Säuren zu bewerkstelligen. Auf diese Weise würde man vielleicht, entweder einige der vier bekannten Säuren, oder auch wohl eine bisher unbekannte isomere Säure erhalten können. Bevor dieses jedoch nicht geschehen, wird es nicht möglich sein, den aus der Citracon-, Itacon- und Mesaconsäure erhaltenen Allylenen die richtige Formel zuzuweisen.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **135**, 357.

I. Darstellung der Itacon- und Mesaconsäure.

Bekanntlich soll man, um Itaconsäure zu bekommen, das durch Destillation von Citronensäure erhaltene Product, welches aus Citraconsäureanhydrid und Wasser besteht, mit viel Wasser anhaltend auf 100° erhitzen. Die nach dieser Methode erhaltene Säure wurde elektrolysirt und das Resultat ist als vorläufige Notiz in diesem Journal[1]) kurz mitgetheilt. Leider war versäumt worden, von der muthmasslichen Itaconsäure den Schmelzpunkt, welcher bei 160° liegt, zu bestimmen. Es wurde deshalb noch eine neue Portion dieser Säure nach der eben beschriebenen Methode dargestellt und der Schmelzpunkt bestimmt; und da ergab sich denn, dass bei dieser Operation nur ein sehr kleiner Theil in Itaconsäure umgewandelt war, der bei weitem grösste Theil bestand, wie der Schmelzpunkt (80°) zeigte, noch aus Citraconsäure. Um reine Itaconsäure zur Elektrolyse in hinreichender Menge darzustellen, wurde folgender Weg eingeschlagen. Die durch Destillation von Citronensäure erhaltene Masse bestehend, wie schon erwähnt, aus Citraconsäureanhydrid und Wasser, wurde, ohne weitern Zusatz von Wasser, in Selterswasserflaschen gefüllt, dieselben mit Korken und aufgesetzten Schrauben fest verschlossen, und im Oelbad anhaltend 6—8 Stunden auf 140—160° erhitzt. Das ist die nämliche Art und Weise, wie Wilm[2]) die Itaconsäure zu seinen Untersuchungen dargestellt, und welche sich als sehr praktisch erwiesen hat. Beim Oeffnen der Flaschen war natürlich kein Druck vorhanden, der Inhalt derselben aber in der Regel fast ganz erstarrt von auskrystallisirter Itaconsäure. Nachdem dieselbe abfiltrirt war, war sie schon so rein, dass sie zur Elektrolyse verwandt werden konnte. Sie zeigte genau den Schmelzpunkt 160°.

---

[1]) Dies. Journ. **4**, 376. 1871.

[2]) Ann. Chem. Pharm. **141**, 28.

Mesaconsäure soll erhalten werden, wenn Citraconsäure mit Salpetersäure längere Zeit gekocht wird. Beim Erkalten soll sich dann die ziemlich schwerlösliche Mesaconsäure in porcellanartigen Massen ausscheiden. Ich versuchte dies auf die verschiedenste Art und Weise, ohne jedoch zum gewünschten Ziele zu gelangen. Es resultirte stets nur Citraconsäure und etwas Itaconsäure. Die Methode, Citraconsäure mit concentrirter Jodwasserstoffsäure zu behandeln, ist nicht versucht worden, da letztere zur Darstellung grösserer Mengen zu kostbar gewesen wäre. Zur Gewinnung von Mesaconsäure in grösseren Quantitäten ist bis jetzt der einzig sichere Weg der, dass man nach Th. Swarts[1]) Citraconsäure mit starker Salzsäure in Röhren einschliesst, und mehrere Stunden auf 120—130° im Kanonenofen erhitzt. Nach dem Erkalten der Röhre hat sich die gebildete Citramonochlorbrenzweinsäure in warzenförmig gruppirten Krystallen abgeschieden. Die Röhre, in welcher nur ein schwacher Druck vorhanden ist, wird geöffnet, der Inhalt in Wasser gegossen und gekocht. Hierbei zerfällt die Citramonochlorbrenzweinsäure [$C_3 H_5 Cl (COOH)_2$] in Mesaconsäure, welche nach dem Erkalten auskrystallisirt, und in Salzsäure. Die auf diese Weise erhaltene Mesaconsäure zeigte nicht, wie in den Lehrbüchern steht, den Schmelzpunkt 208°, sondern 200,5°[2]). Ein Irrthum kann bei diesen Bestimmungen nicht vorgekommen sein, da dieselben mehreremal und wie jede der vorkommenden Schmelzpunktbestimmungen mit einem Geissler'schen Normalthermometer in Capillarröhrchen ausgeführt wurden.

II. Verhalten der drei Säuren gegen Eisenchlorid.

Citraconsäure.

Giebt man zu freier Citraconsäure Eisenchlorid, so entsteht weder eine Färbung, noch Fällung. Auch beim

[1]) Jahrb. d. Chem. 1866. **19**, 405.

[2]) Merkwürdiger Weise giebt Swarts den Schmelzpunkt der Me-

Erhitzen mit einem Ueberschuss von Eisenchlorid zeigt sich kein Niederschlag, sondern nur eine rothbraune Färbung, welche beim Erkalten wieder verschwindet, durch wiederholtes Kochen aber beliebig hervorgerufen werden kann.

Dem neutralen citraconsauren Ammonium wird durch Eisenchlorid eine rothe Färbung ertheilt. Beim Kochen entsteht ein in der Kälte sich wieder lösender Niederschlag. Wendet man einen grossen Ueberschuss von Eisenchlorid an, so entsteht beim Erhitzen keine Fällung, sondern es tritt blos eine rothe Färbung ein. Das Natriumsalz zeigt dieselben Eigenschaften.

Itaconsäure.

Wird freie Itaconsäure mit Eisenchlorid versetzt, so entsteht eine schwache Färbung, ohne dass sich ein Niederschlag bildet. Beim Erhitzen dagegen mit einem Ueberschuss des Reagens entsteht ein in der Kälte unlöslicher rothbrauner Niederschlag. Neutrales itaconsaures Ammonium giebt mit Eisenchlorid einen braunen Niederschlag, welcher sich im Ueberschuss des Fällungsmittels mit tiefrothbrauner Farbe löst. Beim Kochen scheidet sich der Niederschlag wieder aus, verschwindet jedoch beim Erkalten.

Das entsprechende Natriumsalz verhält sich analog dem Ammoniumsalze.

Mesaconsäure.

Freie Mesaconsäure färbt sich auf Zusatz von Eisenchlorid nur schwach, hingegen entsteht beim Kochen ein gallertartiger gelbbrauner Niederschlag, welcher sich beim Erkalten löst, auf Zusatz von mehr Eisenchlorid aber ungelöst bleibt. Das neutrale mesaconsaure Ammonium giebt mit Eisenchlorid sofort einen flockigen braunen Nie-

---

saconsäure ebenfalls zu 208° an. Seine Bestimmungen sind laut seiner Abhandlung im Capillarröhrchen vorgenommen worden.

derschlag, welcher sich weder beim Erhitzen, noch im Ueberschuss des Fällungsmittels, noch beim Erkalten löst. Dieselben Reactionen zeigt auch das Natriumsalz.

Die neutralen mesaconsauren Alkalisalze verhalten sich also genau wie die bernsteinsauren, und würden eventuell auch in der analytischen Chemie zur Fällung von Eisenoxydsalzen Anwendung finden können.

III. Elektrolyse.

Das aus der reinen Itaconsäure dargestellte Kaliumsalz wurde in möglichst concentrirter Lösung der Elektrolyse unterworfen. Der Apparat, welcher die Lösung aufnahm, bestand aus einem circa 8 Centimeter weiten und 20 Cm. hohen Glascylinder. In demselben stand ein 16 Cm. hoher und 4 Cm. weiter poröser Thoncylinder, auf welchen ein ebenso weites circa 5 Cm. hohes Glasrohr mittelst Gummiringes luftdicht aufgesetzt war. Die Flüssigkeit musste in beiden Gefässen so hoch stehen, dass die Thonzelle vollständig davon überdeckt war, und somit das Gas nicht durch die porösen Wandungen der letzteren entweichen konnte. Die Anwendung zweier Gefässe hatte den Zweck, die Gase, welche am positiven Pole auftraten, gesondert auffangen, und nach Beendigung der Elektrolyse den Inhalt aus beiden Zellen getrennt untersuchen zu können. Als Elektroden dienten zwei Platinbleche von der Höhe und dem Umfange des Thoncylinders. Auf den Glasaufsatz des Thoncylinders kam ein dreifach durchbohrter Gummistopfen, durch dessen Oeffnungen eine Sicherheitsröhre, ein rechtwinklig gebogenes Rohr für die entweichenden Gase und der Platindraht, welcher das als Elektrode dienende Platinblech trug, gesteckt waren. Das in der mittleren Zelle befindliche Platinblech wurde mit dem positiven Pole, das in der äusseren befindliche mit dem negativen Pole einer Batterie von 6 Bunsen'schen Elementen verbunden. Der Strom derselben blieb während eines Tages ziemlich constant. Die angewandte Salzlösung muss stets neutral erhalten werden, da im ent-

gegengesetzten Falle sich fast nur Sauerstoff entwickelt. Ich erreichte dies dadurch, dass ich einen Ueberschuss von festem, kohlensaurem Kali in die mittlere Zelle gab. Die entweichenden Gase wurden zuerst durch ein mit Kältemischung umgebenes, U förmig gebogenes Glasrohr geleitet. Es geschah dies in der Absicht, möglicherweise entstehender condensirbarer Gase habhaft zu werden. Da sich jedoch nie ein Condensationsproduct darin vorfand, so wurde dasselbe wieder ausgeschaltet. Hierauf hatten die Gase eine mit concentrirter Kalilauge möglichst weit gefüllte Woulf'sche Flasche zu passiren, um die in grosser Menge sich entwickelnde Kohlensäure zu binden. Die Flaschen wurden immer möglichst voll gefüllt, um nicht zu viel Luft in dem ziemlich umfangreichen Apparate zu haben. Hieran schlossen sich drei mit ziemlich concentrirter ammoniakalischer Silberlösung gefüllte Woulf'sche Flaschen, welche zur Absorption des Allylens dienen sollten. Nachdem der galvanische Strom geraume Zeit auf die Flüssigkeit gewirkt hatte, und mit ziemlicher Gewissheit angenommen werden konnte, dass alle Luft aus dem Apparate verdrängt worden sei, zeigte sich Folgendes. Das Gas, welches durch die Kalilauge von Kohlensäure befreit war, passirte längere Zeit die drei Woulf'schen Flaschen mit Silberlösung, ohne darin den charakteristischen Silberniederschlag zu erzeugen. Ich fürchtete schon, die Reaction würde nicht in der gewünschten Weise verlaufen. Allein das Gas, welches aus dem Apparate ohne absorbirt zu werden, entwich, hatte den gar nicht zu verwechselnden Geruch des Allylens. Ich legte jetzt zur Bindung des Kohlenwasserstoffs mit Brom gefüllte Liebig'sche Kaliapparate vor. In ziemlich kurzer Zeit waren dieselben entfärbt, worauf sie gegen andere bereit gehaltene ausgetauscht wurden. Auf diese Weise setzte ich die Elektrolyse fort, bis sich kein Allylen mehr entwickelte. Gegen Mitte des Versuchs zeigte sich allerdings in den beiden ersten Flaschen ein geringer Niederschlag von Allylensilber. Dieses Allylen hat sich jedenfalls in der Weise gebildet, dass ein Theil der Itaconsäure durch den elek-

trischen Strom in Mesaconsäure umgewandelt worden ist, welch' letztere wiederum elektrolysirt den Silberniederschlag erzeugt hatte. Einmal bestand derselbe aus kohlensaurem Silber. Derselbe bildete sich, indem die Kohlensäure die vorgelegte Kalilauge gesättigt hatte und das Silber fällte. Das dritte Gefäss mit Silberlösung hielt sich während der ganzen Dauer des Versuches fast ziemlich klar; übrigens war auch der Niederschlag von Allylensilber ein so geringer, dass er kaum ein Gramm betragen mochte. Mit dem gebromten Kohlenwasserstoff wurde, wie folgt, verfahren. Zuerst schüttelte ich ihn zur Wegnahme des noch überschüssigen Broms mit Natronlauge. Das Allylenbromid setzte sich dabei als ein farbloses Oel zu Boden. Da die Menge desselben ziemlich gering war, so löste ich es in Aether und trocknete über Chlorcalcium. Nachdem das Chlorcalcium mit reinem Aether mehreremal abgespült war, wurde derselbe auf dem Wasserbade abgedampft. Auf diese Weise hatte ich möglichst wenig Verlust. Von dem Oele wurden folgende Analysen ausgeführt:

0,297 Substz. gaben	0,204 CO_2	oder	0,0556 C	und	
	0,074 H_2O	„	0,0082 H	entspr.	18,72 p. C. C
				und	2,77 H
0,217 „ „	0,149 CO_2	„	0,0406 C	und	
	0,063 H_2O	„	0,007 H	entspr.	18,73 C
				und	3,27 H
0,325 „ „	0,610 Ag Br.	„	0,2596 Br.	entspr.	79,88.

Die Formel $C_3H_4Br_2$ (Allylendibromid) verlangt.

		Berechnet	Gefunden		
C_3	— 36	18,00	18,72	18,73	—
H_4	— 4	2,00	2,77	3,27	—
Br_2	— 160	80,00	—	—	79,88
	200				

Eine Siedepunktsbestimmung konnte leider von diesem Körper nicht ausgeführt werden, da, wie schon erwähnt, die Ausbeute sehr gering war. Nach den Angaben Oppenheim's [1]) siedet das Allylendibromid bei 132°. Alle

[1]) Ann. Chem. Pharm. **132**, 124.

übrigen von Oppenheim angeführten Eigenschaften stimmen mit denen des von mir erhaltenen Körpers überein. Um auch völlig sicher zu sein, dass ich die Bromverbindung des Allylens hatte, machte ich den Versuch das Tetrabromid darzustellen. Zu diesem Zweck wurde das noch vorhandene Allylendibromid mit überschüssigem Brom in eine Glasröhre eingeschmolzen und einen Tag lang auf 100—110° erhitzt. Beim Oeffnen war ein kleiner Druck vorhanden, hervorgebracht durch etwas Bromwasserstoffsäure, welche sich gebildet hatte. Das Vorhandensein von Bromwasserstoffsäure deutet darauf hin, dass ausser Allylendibromid auch Propylenbromid vorhanden war. Dieses hat durch Substitution von Brom gegen Wasserstoff genannte Säure erzeugt. Die Anwesenheit von Propylen wird in Nachstehendem erläutert werden.

Man ist berechtigt, nach der Elektrolyse der Itaconsäure, Citraconsäure etc., Brenzweinsäure im Rückstand zu erwarten, welche ja direkt durch Anlagerung von zwei Atomen Wasserstoff in statu nascendi entstehen muss:

$$C_3H_4\,(COOH)_2 + 2\,H = C_3H_6\,(COOH)_2.$$

Wider Erwarten hat sich diese Säure nicht vorgefunden. Dieselbe ist gleich nach ihrer Bildung durch den galvanischen Strom zerlegt worden in der Weise, dass sich die Brenzweinsäure direkt gespalten hat in Propylen, Kohlensäure und Wasserstoff

$$C_3H_6\,(COOH)_2 = C_3H_6 + 2\,CO_2 + 2\,H.$$

Nach dieser kurzen Erläuterung komme ich wieder auf das mit Brom behandelte Allylendibromid zurück. Wie gewöhnlich wurde zur Entfernung des überschüssigen Broms das Product mit Natronlauge geschüttelt. Bei dieser Operation schied sich aber kein Oel ab, wie ich erwartete, sondern ein in Aether löslicher krystallinischer Körper. Nach dem Verdunsten des Aethers blieben weisse Krystalle zurück. Dieselben wurden zum Trocknen auf eine Gypsplatte gebracht, mehrere Tage unter einem Exsiccator getrocknet und zur Analyse verwandt. Ich erhielt

gerade soviel von dieser Substanz, um eine Brombestimmung damit ausführen zu können:

0,159 Substz. gaben 0,3315 AgBr oder 0,141 Br,
entspr. 88,68 p.C. Br.

Die Formel $C_3H_4Br_4$ (Allylentetrabromid) verlangt:

		Berechnet	Gefunden
C_3	36	10,00	—
H_4	4	1,12	—
Br_4	320	88,88	88,68
	360	100,00	

Es ist eine eigenthümliche Erscheinung, dass dieses Allylentetrabromid nicht, wie in den Lehrbüchern angegeben, eine kamphorartig riechende, ölige Flüssigkeit ist, sondern dass es ziemlich stark und unangenehm riechende Krystalle sind. Welche von den drei nachstehenden Formeln

II	III	IV
CH_3	CH_2-	CH_2-
$CH-$	$C=$	CH_2
$C\equiv$	CH_2-	$C\equiv$

diesem Allylen zukommt, ist bis jetzt noch nicht zu entscheiden, zu diesem Zwecke müssen noch weiter gehendere Untersuchungen angestellt werden. Jedenfalls ist es mit dem aus Brompropylen dargestellten Tetrabromid nicht identisch.

Ausser diesem Kohlenwasserstoff und ausser Kohlensäure traten keine Gase auf.

Bei der Untersuchung der nach der Elektrolyse im Zersetzungsapparate sich vorfindenden Flüssigkeit wurde auch auf flüchtige Säuren, welche ja entstanden sein konnten, Rücksicht genommen. Die Untersuchung des Zelleninhalts geschah für beide Zellen gesondert. Die Resultate waren dieselben, denn infolge der Porosität der Thonzelle, hatte eine Diffusion zwischen der innern und äussern Zelle stattgefunden. Zur Gewinnung der flüchtigen Säuren wurde der Inhalt der Zellen mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt, um die Kohlensäure auszutreiben, die durch den Ueberschuss von festem kohlensaurem Kalium

noch in der Flüssigkeit vorhanden war. Bei der Destillation dieser sauren Flüssigkeiten konnte ich deutlich den Geruch von Acrylsäure wahrnehmen. Nachdem eine genügende Menge übergegangen war, wurde das Destillat mit kohlensaurem Barium versetzt, filtrirt und auf dem Wasserbade zur Krystallisation verdampft. Die Analyse dieses Bariumsalzes gab folgende Zahlen:

0,557 Substz. gaben 0,488 $BaSO_4$ oder 0,291 Ba,
entspr. 52,24 Ba.

Die Formel $(C_2 H_3 COO)_2 Ba$ (acrylsaures Barium) erfordert

		Berechnet	Gefunden
C_6	72	25,81	—
H_6	6	2,15	—
O_4	64	22,94	—
Ba	137	49,10	52,24
	279	100,00	

In derselben Weise wurde das Bleisalz dargestellt und eine Kohlen- und Wasserstoffbestimmung ausgeführt.

0,331 Substz. gaben 0,232 CO_2 oder 0,0632 C
und 0,066 H_2O „ 0,0073 H entspr. 19,09 p.C. C
und 2,21 H.

Die Formel $(C_2 H_3 COO)_2 Pb$ (acrylsaures Blei) verlangt:

		Berechnet	Gefunden
C_6	72	20,63	19,09
H_6	6	1,72	2,21
O_4	64	18,34	—
Pb	207	59,31	—
	349	100,00	

Eine Bleibestimmung konnte wegen Mangel an Substanz nicht ausgeführt werden. Auch darf man sich nicht wundern, dass die Procentzahlen so bedeutend differiren, denn man muss bedenken, dass die Acrylsäure sehr geneigt ist basische Salze zu bilden, ein Umstand, der bei der kleinen Menge Acrylsäure, welche mir zu Gebote stand, nicht zu vermeiden war. Daher datirt der zu hohe Barium- und zu niedrige Kohlenstoffgehalt.

Die Bildung von Acrylsäure lässt sich folgendermassen anschaulich machen. Man denke sich die Acrylsäure aus der Itaconsäure nach folgender Gleichung entstanden:

$$\begin{array}{l} CH_2 \\ \dot{C}H\ COOH + 3\,O = \begin{array}{c} CH_2 \\ CH \end{array} COOH + 2\,CO_2 + H_2O \\ \dot{C}H\ COOH \end{array}$$

Itaconsäure Acrylsäure.

Itaconsäure spaltet sich also durch den galvanischen Strom in Acrylsäure, während der Rest, bestehend aus CH COOH weiter oxydirt wird zu Kohlensäure und Wasser. Auf diese Art lässt sich das Auftreten von Acrylsäure bei der Elektrolyse dieser isomeren Säuren sehr einfach erklären.

Nachdem die Acrylsäure abdestillirt war, wurde der Rückstand mit Aether extrahirt, bis derselbe nichts mehr aufnahm. Nach dem Abdunsten des Aethers, Reinigen des Rückstandes mit Thierkohle und wiederholtem Umkrystallisiren erhielt ich eine in warzenförmigen Krystallen anschiessende Säure. Sie zeigte den Schmelzpunkt 200,5°. Davon wurden folgende Analysen ausgeführt:

0,251 Substanz gaben 0,429 CO_2 oder 0,117 C und
0,110 H_2O „ 0,0122 H, entspr. 46,61 p.C. C
und 4,86 H.
0,362 „ „ 0,615 CO_2 „ 0,1677 C und
0,166 H_2O „ 0,0184 H, entspr. 46,33 p.C. C
und 5,08 H.

Nach der Formel $C_3H_4(COOH)_2$ berechnen sich folgende Zahlen:

		Berechnet	Gefunden	
C_5	60	46,15	46,61	46,33
H_6	6	4,62	4,86	5,08
O_4	64	49,13	—	—
	130	100,00		

Eine Bariumbestimmung ergab:

1,663 Substanz (bei 130° getrocknet) gaben 1,457 Ba S O_4 oder 0,857 Ba, entspr. 51,53 p.C. Ba.

$C_3H_4(COO)_2Ba$ verlangt:

		Berechnet	Gefunden
C_5	60	—	—
H_4	4	—	—
O_5	64	—	—
Ba	137	51,70	51,53
	265		

Die Substanz hat also ganz die Procentzahlen, welche für die isomeren Säuren der Formel $C_3 H_4 (COOH)_2$ passen. Man könnte nun vermuthen, es sei noch unzersetzte Itaconsäure gewesen, allein Schmelzpunkt und Reactionen, sowie alle äussern Beschaffenheiten stimmten mit denen der Mesaconsäure überein, so dass über ihre Identität mit letzterer kein Zweifel ist. Es lässt sich die Bildung von Mesaconsäure nur so denken, dass der elektrische Strom bei einem Theile der Itaconsäure eine molekulare Umlagerung bewirkt hat. Dadurch lässt sich auch der schon früher erwähnte Niederschlag von Allylensilber leicht erklären. Es wird die Mesaconsäure bei der Elektrolyse jedenfalls ein Allylen liefern, welches Wasserstoff gegen Metall austauschen kann. Die Untersuchung dieser Säure, welche ich nächstens vorzunehmen beabsichtige, wird hoffentlich Aufschluss darüber geben.

Wenn ich die Resultate noch einmal kurz zusammenfasse, so ergiebt sich, dass die Elektrolyse der Itaconsäure ziemlich glatt verläuft. Die gasförmigen Producte bestanden aus Allylen und Kohlensäure, während im Rückstand Acrylsäure und Mesaconsäure sich vorfanden. Brenzweinsäure, welche ich zu finden erwartet hatte, war nicht nachzuweisen. Vermuthlich ist dieselbe gleich nach ihrer Bildung wieder zersetzt worden, worauf die Anwesenheit von Propylen schliessen lässt.

Bei der Citraconsäure, deren Resultate ebenfalls ziemlich abgeschlossen vorliegen, und deren Veröffentlichung in der nächsten Zeit erfolgen wird, sind die Verhältnisse die nämlichen, nur sind die Eigenschaften des dabei auftretenden Allylens ganz andere.

Leipzig, Kolbe's Laboratorium.

Ueber das Verhalten der kohlensauren Magnesia zu Gyps bei Gegenwart von Kochsalzlösung;[1])

von

Dr. E. Fleischer.

Die Alkalien charakterisiren sich bekanntlich vor allen übrigen Basen durch die Löslichkeit ihrer kohlensauren Verbindungen. Auch zeigt sich in dieser Beziehung die Eigenthümlichkeit, dass die Löslichkeit der fixen kohlensauren Alkalien von dem Grade der chemischen Affinität einigermassen abhängig ist. So ist kohlensaures Kali löslicher als das entsprechende Natronsalz und dieses wiederum leichter löslich als das kohlensaure Lithion.

Bei den alkalischen Erden dagegen scheint die Löslichkeit der Carbonate im umgekehrten Verhältniss ihrer chemischen Verwandtschaft zu stehen; insofern kohlensaurer Baryt die schwerlöslichste, kohlensaure Magnesia die leichtlöslichste der betreffenden Verbindungen ist. Die kohlensaure Magnesia steht mithin den kohlensauren Alkalien am nächsten und wird in ihrer Löslichkeit auch von keinem neutralen Carbonat einer anderen Base übertroffen.

Dieser Umstand erklärt es, dass man mittelst kohlensaurer Magnesia nicht blos alle Metalloxyde aus ihren sauren Lösungen durch anhaltendes Kochen ausfällen, sondern sogar aus den Chloriden, Nitraten oder essigsauren Verbindungen der alkalischen Erden (Magnesia natürlich ausgenommen), letztere als Carbonate, so gut wie vollständig abscheiden kann.

Kocht man z. B. eine Lösung von Chlorbarium oder Chlorcalcium auch nur 5 Minuten mit einem Ueberschuss von Magnesia alba (nicht Magnesit) und filtrirt, so erhält

---

[1]) In dieser Abhandlung sind die alten Atomgewichte gebraucht: O = 8; S = 16 ff. (Die Red.)

man im Filtrat durch Zusatz von etwas Schwefelsäure, beziehungsweise oxalsaurem Ammon, entweder keine oder nur sehr unbedeutende Reactionen auf Baryt oder Kalk.

Wenn man daher den kohlensauren Baryt oder Kalk in der analytischen Chemie vielfach zur Abscheidung von Metalloxyden, namentlich der Sesquioxyde anwendet, so besitzen wir in der kohlensauren Magnesia ein Mittel, auch die alkalischen Erden auszufällen, was unter Umständen namentlich in technischen Fällen von Vortheil sein kann.

Ehe ich nun zum eigentlichen Gegenstand dieser Abhandlung übergehe, habe ich noch vorauszuschicken, dass in der ganzen Beschreibung meiner Versuche unter kohlensaurer Magnesia das künstliche Carbonat (sog. Magnesia alba) zu verstehen ist. Auch will ich nicht unerwähnt lassen, dass, ausser schwefelsaurer Magnesia, die in Wasser löslichen Verbindungen dieser Base selbst durch stundenlanges Kochen mit den Carbonaten der alkalischen Erden so gut wie nicht zersetzt werden; während man bekanntlich durch Kochen mit Aetzkalk und besser noch mit Aetzbaryt die Magnesia aus allen ihren Lösungen völlig ausfällen kann.

Eigenthümlich ist das Verhalten der kohlensauren Magnesia zu Gyps. Beide Körper sind schwer löslich, obwohl der Gyps minder als das Magnesiacarbonat. Da jedoch der kohlensaure Kalk unlöslicher als jenes ist, so tritt in der That durch Kochen von Gyps mit kohlensaurer Magnesia in viel Wasser eine Zersetzung ein. Dieselbe erreicht indess bald eine Grenze, welche um so näher rückt, je weniger Wasser man anwandte und je concentrirter in Folge dessen die Magnesiasulfat-Lösung werden konnte, weil kohlensaurer Kalk einerseits das Magnesiasulfat im Sieden etwas zersetzt, Gyps aber andererseits darin schwerer löslich ist als in reinem Wasser. Filtrirt man daher eine heisse Gypslösung über viel kohlensaure Magnesia, so ist man allerdings in der Lage, ein fast gypsfreies Filtrat von Magnesiasulfat zu erhalten. Dieser Process, welcher ein sehr gewöhnlicher im Haushalt der Natur

zu sein scheint, verliert in technischer Beziehung jede Bedeutung, weil einerseits die resultirende Magnesialösung eine sehr verdünnte wird, andererseits aber die künstliche kohlensaure Magnesia durch ihre bedeutende Voluminosität bei geringem Gewicht für solche Zwecke sehr ungenügend wäre.

Günstiger gestaltet sich die Zersetzung bei Gegenwart von Kochsalz; weil hierin einerseits der Gyps beträchtlich löslicher, das gebildete Magnesiasulfat aber im Kochen mit Chlornatrium in Chlormagnesium und schwefelsaures Natron ganz oder theilweise umgesetzt wird.

Die folgenden Versuche, welche ich in dieser Beziehung anstellte, ergaben dies; zeigen aber auch, dass immerhin nur eine partielle Zersetzung eintritt, welche von der Kochsalzmenge einigermassen abhängig ist.

1. Versuch. Es würden Gyps und Magnesiacarbonat hierbei (und auch bei den folgenden Versuchen) zu gleichen Aequivalenten gemischt und mit Kochsalzlösung 1 Stunde lang im Wasserbade bei 80° unter Ersatz des verdampfenden Wassers digerirt; und zwar wurden angewendet:

$CaO\ SO_3\ 2\ HO$ (rein)	5,0 Grm.
Magnesia alba (frei von Kalk und Alkalien)	3,8 „
Kochsalzlösung 1 : 6	100 Cc.

Es ergab sich, dass annähernd 30 p.C. des Gypses in kohlensauren Kalk übergeführt wurden und 15 p.C. sich in der Kochsalzlösung aufgelöst befanden.

2. Versuch. Dieselben Mengen Gyps und Carbonat wurden mit 100 Cc. einer Kochsalzlösung von 1 : 12 ebenso digerirt.

Es zeigte sich, dass nach einer Stunde 28 p.C. des Gypses zersetzt und nur 10 p.C. aufgelöst waren.

3. Versuch. Der Zweck desselben war, zu erfahren, ob eine durch Zusatz von Bittersalz theilweise zersetzte Kochsalzlösung durch Gyps weiter zersetzt werde oder nicht. Es wurden angewandt:

$CaO\ SO_3\ 2\ HO$	5,0	Grm.
Magnesia alba	3,8	„
$MgO\ SO_3\ 7\ HO$	19,230	„
NaCl	10	„
Wasser	100	„

Nimmt man an, Bittersalz und Kochsalz hätten sich völlig umgesetzt, so bliebe ein Kochsalzrest von 0,850 Grm.; hiervon waren durch die Digestion mit Gyps und Carbonat 260 Mgrm. in $NaO\ SO_3$ übergeführt worden, insofern ermittelt wurde, dass sich dem entsprechend 187 Mgrm. $CaO\ CO_2$ gebildet hatten.[1])

Es beeinträchtigen somit grosse Mengen schwefelsauren Natrons die Zersetzung des Gypses durch Magnesiacarbonat nicht völlig; wohl aber verlangsamen sie dieselbe beträchtlich.

4. Versuch. Es wurde die doppelte Menge der Agentien, nämlich:

	$CaO\ SO_3\ 2$ aq.	10	Grm.
	Magnesia alba	7,6	„
mit	Na Cl	10	„
	Wasser	100	„

eine Stunde digerirt, wodurch 1,670 Grm. Gyps in $CaO\ CO_2$ umgewandelt worden sind. Dies entspricht 16,7 p.C. vom Gewicht des Gypses oder 33,4 p.C. seiner halben Menge. Da nun im 2. Versuch 28 p.C. der Gypsmenge (welche dort halb so gross war als in diesem Versuch) zersetzt wurden, so ergiebt sich, dass die Vergrösserung des Verhältnisses von Kochsalz zu Gyps nicht wesentlich günstigere Resultate liefert.

5. Versuch. Wiederholung des 2. Versuchs mit der Veränderung, dass das Gemisch nicht heiss, sondern kalt unter öfterem Umrühren eine Stunde digerirt wurde.

Ich nahm also:

---

[1]) Es geschah dies dadurch, dass der Rückstand abfiltrirt, ausgewaschen, dann in Salzsäure gelöst, die Lösung halbirt und in der einen Hälfte die Schwefelsäure durch Chlorbarium, in der andern der Kalk durch kohlensaures Ammon bestimmt wurde.

$CaO\ SO_3$ 2 aq.	5	Grm.
Magnesia alba	3,8	„
Na Cl	10	„
Wasser	100	„

Es stellte sich hierbei heraus, dass 1,34 Grm. Gyps in Lösung waren, aber nur 0,422 Grm. Gyps zersetzt wurden. Die Zersetzung betrug hiernach also nur 8,4 p.C., während in der Wärme in gleicher Zeit über das Dreifache an Gyps in kohlensauren Kalk übergegangen war.

Wenn diese Versuche auch vielleicht von keiner praktischen Bedeutung sind, so glaubte ich sie doch als wirkliche Thatsachen den wissenschaftlichen Chemikern nicht vorenthalten zu dürfen; um so weniger, als so häufig die negativen Resultate die Eltern positiver Fortschritte gewesen sind.

Ueber Steinkohlentheer und über Steinkohlentheerpech;

von

Dr. E. A. Behrens.

Steinkohlentheer im Allgemeinen.

Die bei hoher Temperatur und unter Luftabschluss vor sich gehende, trockne Destillation der Steinkohle erzeugt, neben dem Leuchtgase und dem ammoniakhaltigen Wasser, eine mehr oder weniger dickflüssige schwarze Substanz, die unter dem Namen Theer allgemein bekannt ist. Je nach dem Wärmegrade, unter welchem die Destillation der Steinkohle stattfindet, ändert sich die Zusammensetzung des Theers, und selbst bei anscheinend geringen Differenzen in der Temperatur erhält man, wenigstens in quantitativer

Hinsicht, ganz verschiedene Gemenge, und geht aus meinen Versuchen hervor, dass unter sonst gleichen Umständen die Summe der im Theer enthaltenen festen Körper mit der Temperatur zunimmt.

Auf einigen Gasanstalten geschieht die Destillation der Kohle sowohl nach der gewöhnlichen Methode in eisernen oder vorzugsweise in thönernen Retorten und zugleich auch nach dem bekannten Pauwels'schen System in Koksöfen, von deren näherer Beschreibung ich hier absehe, aber die Thatsache hervorhebe, dass in diesen Oefen die Temperatur niedriger ist als in Retorten.

Während der von mir angestellten Versuche, um den Einfluss der Temperatur auf die Theerbildung zu bestimmen, wurden in genannten Oefen und in thönernen Retorten dieselben Sorten von Kohlen destillirt. Nun fand ich, dass der aus Retorten gewonnene Theer viel reicher war an Benzol und Toluol, zugleich aber auch Naphtalin und die übrigen festen Körper in grösserer Menge enthielt, während in dem in Oefen, also bei weniger hoher Temperatur, erzeugten Theer die flüssigen Kohlenwasserstoffe überwiegend waren, und der Theer selbst war specifisch leichter. Zugleich habe ich beobachtet, dass im Koksofentheer eine bedeutendere Menge von in Alkalien löslichen Körpern enthalten ist, aber unter diesen befindet sich die eigentliche Carbolsäure nur in verschwindend kleinem Maasse.

Uebrigens lässt sich die Beobachtung, dass bei höherer Temperatur eine Zunahme stattfindet an Benzol und Naphtalin, sehr gut in Einklang bringen mit der Thatsache, dass, wenn man durch ein glühendes Rohr Theeröle leitet, diese sich theilweise in Benzol und Naphtalin zersetzen, unter Erzeugung von Leuchtgas und Ausscheidung von Graphit. Ueber diese Zersetzung habe ich Gelegenheit gehabt, Versuche in sehr grossem Massstabe anzustellen, welche darauf hinzielten, aus den schweren, sonst vornehmlich zum Creosotiren des Holzes verwandten Theerölen Leuchtgas zu bereiten. Die Anwendung von gusseisernen Retorten war hierbei praktisch unmöglich, indem

dieselben in sehr kurzer Zeit ausser Betriebsfähigkeit gesetzt wurden. Thönerne Retorten erfüllten den Zweck weit besser, aber am vortheilhaftesten war der Gebrauch eines, aus feuerfesten Steinen gemauerten Ofens mit geheizter Sohle. Derselbe wurde bis zu einer zwischen der Roth- und Weissgluth gelegenen Temperatur erhitzt, alsdann wurde ein fingerdicker, continuirlicher Strahl schweren Oels durch ein S-Rohr hineingeleitet. Die Verdichtungsvorrichtungen bestanden aus der gewöhnlichen Hydraulik und sehr weiten Röhren, welche, trotz ihres bedeutenden Durchmessers, noch häufig durch Naphtalin und dem, durch die Gase und Dämpfe mitgeführten Russ verstopft wurden. In der Hydraulik, welche am Fusse des Ofens lag, verdichtete sich der grösste Theil des nicht zersetzten Oels, während der übrige Theil nebst Naphtalin und den gegebildeten, flüchtigen Kohlenwasserstoffen sich erst in dem Kühlrohre von dem Gase abschieden.

Ich habe nun gefunden, dass die schweren Oele auf diese Weise durchschnittlich 2 p.C. Benzol und Toluol lieferten, dann etwas Xylol und nur Spuren von Cumol und Cymol. Unter und über der vorhin erwähnten Temperatur verminderte sich die Ausbeute an leicht siedenden Kohlenwasserstoffen. Im ersteren Falle zersetzte sich nur ein geringeres Quantum schweren Oels und im letzteren verwandelte sich das Benzol in Naphtalin. Die Producte, welche man am entferntesten Puncte der Kühlvorrichtung auffing, bestanden fast ausschliesslich aus einem Gemische von Naphtalin, Benzol und etwas Toluol, aus dem, beiläufig bemerkt, reines Benzol viel leichter herzustellen war, als aus den sogenannten leichten Theerölen, in welchen zugleich die, zwischen dem Benzol und Naphtalin gelegenen Kohlenwasserstoffe stets in grösserer Proportion enthalten sind. Auf der Sohle des Ofens bleibt Graphit zurück, welchen man in grossen Stücken erhalten kann und der ein werthvolles Material für Erzeugung hoher Temperaturen bildet. — Andererseits sind Versuche angestellt worden, welche bewiesen haben, dass in thönernen Retorten die Gasausbeute bedeutend zunimmt, wenn man bei einer

höheren Temperatur arbeitet, als die in den meisten Anstalten gebräuchliche, auch das Leuchtvermögen des so bereiteten Gases nicht beeinträchtigt wird unter der Bedingung, dass man zugleich die bei gewöhnlicher Temperatur übliche Füllung der Retorte steigert. Ohne letztere Maassregel würde durch eine erhöhte Temperatur das Leuchtvermögen der Gase verringert werden. Ich habe nun gefunden, dass bei dieser, für die Gasfabrikation höchst vortheilhaften Betriebsmethode die im Theer enthaltenen festen Körper in sehr merklicher Weise zunehmen.

Nicht allein die Destillationstemperatur, sondern auch die Natur der Kohle selbst hat grossen Einfluss auf die Zusammensetzung des Theers. So liefert z. B. die bituminöse, wasserstoffreiche, schottische Bogheadkohle eine bedeutende Menge von Oelen, welche aber von denen des gewöhnlichen Steinkohlentheers gänzlich verschieden sind. An die Stelle von Naphtalin, resp. Anthracen treten Paraffine, anstatt Benzol und Toluol findet man ganz andere Hydrocarbüre, von leichterem specifischem Gewicht, weniger reich an Kohlenstoff und die darum als Leuchtmaterial ihre besondere Verwerthung haben. Zwischen den beiden äussersten Gliedern der Kohlenreihe, der ganz mageren Anthracitkohle und der höchst bituminösen Bogheadkohle, befanden sich die anderen Varietäten von Steinkohlen, und je nachdem diese sich in ihren Eigenschaften mehr der einen oder der anderen nähern, sind auch die davon abstammenden und unter gleichen Umständen gebildeten Theere dem der Anthracitkohle oder dem Theere der Bogheadkohle ähnlicher.

Aus Vorhergehendem ergiebt sich, dass man mit Unrecht annehmen würde, der Steinkohlentheer sei ein constantes Gemenge von denselben Substanzen in immer gleichen Proportionen, aber betrachtet man besonders den Theer, wie er in den meisten Gasanstalten gewonnen wird, so findet man in dessen quantitativer Zusammensetzung oft bedeutende Differenzen, jedoch in qualitativer Hinsicht bleibt er sich wohl gleich. — Der in den Gasanstalten erzeugte Theer verdichtet sich bekanntlich theils in der

Hydraulik, theils in den weiteren Kühlvorrichtungen. Letzterer ist natürlich der reichste an flüchtigen Stoffen und daher viel dünnflüssiger als der in der Hydraulik verdichtete, welcher im Winter, der Kälte ausgesetzt, meistens eine vollständig feste Masse bildet. In den meisten Gasanstalten werden beide Theere nicht separat gewonnen, sondern sie vereinigen sich mit dem verdichteten, ebenfalls bei der Kohlendestillation erzeugten Ammoniakwasser, in der sogenannten Theergrube, von welcher man letzteres zweckmässig in ein besonderes Bassin ablaufen lässt, wodurch man Theer und Wasser möglichst trennt.

Der Steinkohlentheer bildet eine dickflüssige, schwarze Masse von durchschnittlich 1,2 spec. Gewicht. Um die darin enthaltenen Producte zu trennen, unterwirft man ihn der fractionirten Destillation. Zu diesem Zwecke benutzt man am besten schmiedeeiserne Blasen, in Form eines stehenden Cylinders, mit nach innen gewölbtem Boden, an welchem ein gusseiserner Stutzen so angebracht ist, dass durch denselben der Ausfluss des Destillationsrückstandes vollständig stattfindet. Die Füllung der Blase geschieht am leichtesten vermittelst einer Kettenpumpe, deren Rohr fast bis auf den Boden der Theergrube reicht. Die Blase steht durch den Helm in Verbindung mit einer bleiernen oder besser aus gusseisernen Röhren zusammengesetzten Kühlschlange. Das Heizen findet durch directes Feuer statt. Anfänglich darf die Feuerung ziemlich stark sein, bis der Geruch von Ammoniak am Ende der Schlange merklich wird, dann aber ist es unumgänglich nöthig, das Feuer sehr zu mässigen, da sonst ein Uebersteigen des Theers unvermeidlich ist. Hat dann die Destillation begonnen und ist der grösste Theil des im Theer theils mechanisch gemischten, theils chemisch gebundenen Wassers übergegangen, so darf ohne Gefahr das Feuer unter der Blase vergrössert werden. Man erhält nun der Reihe nach folgende Producte:

1. Ammoniakhaltiges Wasser nebst leichten Oelen, von etwa 0,920 spec. Gew.
2. Leichte Oele (Mittelöle), von etwa 0,980 spec. Gew. Sie enthalten das Destillat von 0,920 bis 1,020.
3. Oele, specifisch schwerer als Wasser, von 1,06 spec. Gew. (Kreosotöle), deren letzter Theil die anthracenhaltigen Oele bildet.

Die ersten leichten Oele sind natürlich die reichsten an Benzol und Toluol und können darauf direct verarbeitet werden.[1]) Sie enthalten nur ganz unbedeutende Mengen, etwa 2—3 p.C., von in Alkalien löslichen Oelen. Wenn fast alles Wasser aus dem Theer entfernt ist, so tritt eine leicht zu erklärende Stockung in der Destillation ein. Diese findet nämlich anfangs durch die sich in der Theermasse entwickelnden Wasserdämpfe statt; nachher muss aber der Theer auf seinen wirklichen Kochpunct erwärmt werden und daraus erfolgt der Stillstand in der Destillation. — Die zweiten leichten Oele oder sogenannten Mittelöle bestehen hauptsächlich aus Cumol, Cymol, besonders Naphtalin und durchschnittlich 20—25 p.C. in Alkalien löslichen Oelen, unter ihnen die Carbolsäure.

---

[1]) Die Verarbeitung zerfällt bekanntlich in 1. ein Reinigungsverfahren durch auf einander folgende Einwirkung von Schwefelsäure, Wasser und Natronlauge; 2. Trennung der Kohlenwasserstoffe durch fractionirte Destillation, über directem Feuer oder jetzt meistens vermittelst Dampf. Die Kochpunkte dieser Kohlenwasserstoffe sind folgende:

Benzol = 80,4° Toluol = 108° Xylol = 130°
Cumol = 151° Cymol = 175° Naphtalin = 216°.

Wenn die Gesetze über die Spannkraft der Gase auf die Dämpfe Anwendung fänden, welche ein Gemisch mehrerer, sich gegenseitig auflösender Flüssigkeiten abgiebt, so müssten die leichten Oele, von denen die Rede ist, bei einer unter 80,4° gelegenen Temperatur ins Kochen gerathen, aber in Folge einer noch wenig erklärten Einwirkung der gemischten Substanzen auf einander verhalten sich diese in Betreff ihrer Spannkraft ganz anders als in getrenntem Zustande und befindet sich der Kochpunkt eines Gemisches meistens zwischen den Kochpunkten der am leichtesten und der am schwersten siedenden Flüssigkeit. Ausserdem ist die eben erwähnte Einwirkung nicht constant und um so geringer auf die Spannkraft der Dämpfe als in dem Gemische der flüchtigste von den darin enthaltenen Körpern in überwiegender Menge vorhanden ist; z. B. geräth das leichte Oel bei einer um so niedrigeren Temperatur ins Kochen, je grösser die Menge des darin enthaltenen

Gewöhnlich werden diese Oele nochmals einer Rectification unterworfen, bevor zur weiteren Verarbeitung geschritten wird. Man fängt hierbei etwa 50 p.C. des rohen Oels auf, d. h. man unterbricht die Operation, sobald das übergehende Destillat bei mässiger Temperatur erstarrt; der Rückstand wird mit den Kreosotölen vermischt. Aus dem rectificirten Oele werden zuerst die Carbolsäure und homologe in Alkalien lösliche Oele entfernt. Die Fabrikation der Carbolsäure beruht auf folgendem Princip, welches lange Jahre als Fabrikgeheimniss bewahrt wurde, nämlich:

Benzols ist. Vorstehende Thatsachen lassen sich leicht durch folgenden Versuch veranschaulichen. Ich füllte eine Retorte mit, bei 360° siedendem Theeröl und erwärmte dasselbe auf etwa 200°, welche Temperatur ich aufrecht erhielt. Darauf leitete ich durch eine Röhre, die fast am Boden der Retorte mündete, in dieselbe einen Strom von Benzoldampf, welcher in einer gewogenen Kochflasche erzeugt wurde. Zuerst wurde fast alles Benzol in der Retorte zurückgehalten, aber je länger ich dasselbe einleitete, desto weniger wurde davon absorbirt. Am Ende des Versuchs fand ich, dass unter den Umständen, wie ich denselben anstellte, das Gewicht des Oels und der Retorte sich fast um 50 p.C. des Verlustes an Benzol in der Kochflasche vermehrt hatte.

Sobald der Kochpunkt eines Gemisches erreicht ist, destilliren zugleich alle darin befindlichen Körper, aber in einem Gewichtsverhältniss, welches durch die Spannkraft und die Dampfdichte jedes einzelnen Körpers, unter den besonderen Umständen, die ich vorhin bemerkt, bedungen wird, und wie schon angedeutet, kann man annehmen, dass die Spannkraft um so weniger beeinflusst wird, als die Proportion des betreffenden Körpers im Gemische überwiegender ist. — Im Allgemeinen destillirt der flüchtigste Körper zuerst in grösster Menge, dadurch wird die Spannkraft der zurückbleibenden Flüssigkeit vermindert und das Steigen des Kochpunkts ist eine Folge davon. Wenn keine gegenseitige Einwirkung der Körper in der gemischten Flüssigkeit stattfände, so müsste die Zusammensetzung des Destillats constant bleiben, aber dieselbe wechselt fortwährend, der flüchtigere Körper nimmt stets ab und die weniger flüchtigen nehmen zu. — Nun ist noch die eine Thatsache zu erwähnen, nämlich dass ein Gemisch zweier Körper so zusammengesetzt sein kann, dass bei der Destillation, unter einem gegebenen Drucke, das übergehende Product genau in demselben Gewichtsverhältniss die Körper enthält, wie sie in der Flüssigkeit vorhanden sind. In diesem Falle bleibt der Kochpunkt constant und die Trennung kann dann, unter demselben Drucke, durch fractionirte Destillation nicht vor sich gehen, wohl aber möglicherweise unter

„Wenn ein Oel, in welchem sich zugleich Carbolsäure und „andere homologe Säuren befinden, mit einem solchen „Quantum verdünnter Natronlauge behandelt wird, welches ungenügend ist, um alle Säuren zu lösen, so wird „die Carbolsäure zuerst aufgenommen. Sie ist also die

---

einem anderen Drucke, da alsdann der Kochpunkt des Gemisches sich verändert und die Spannkraft verschiedener Dämpfe nicht in gleichem Verhältniss zu der Temperatur steht. Am zweckmässigsten wäre dann die Destillation im luftleeren Raume vorzunehmen, weil bei einer Temperaturerniedrigung die Spannkraft des flüchtigeren Körpers meistens weniger abnimmt als diejenige einer, bei höherer Temperatur siedenden Substanz. Jedoch hat in der Praxis diese Methode wenig Aufnahme gefunden, auch kann man leichter zu demselben Resultate gelangen, wenn man einfach das untrennbare Gemisch zerstört, indem man es z. B. in unserem speciellen Falle mit höher siedenden Kohlenwasserstoffen wieder versetzt.

Aus Vorhergehendem sind leicht die grossen Schwierigkeiten zu erklären, mit denen die Trennung der Körper durch fractionirte Destillation verknüpft izt. Vorzüglich in dem Falle, wo es sich darum handelt, ziemlich reine Producte herzustellen, gelingt dies bekanntlich meistens nur nach oftmals wiederholten Rectificationen. Man hat die verschiedensten Apparate construirt, um die Trennung zu beschleunigen, die alle so zu sagen auf einer fractionirten Verdichtung der Dämpfe beruhen. Eine der einfachsten und zugleich der besten Methoden besteht darin, die aus der Blase kommenden Dämpfe von unten nach oben durch eine Schlange zu leiten, welche mit Wasser oder event. einer, bei höherer Temperatur siedenden Flüssigkeit umgeben ist, welche man beliebig wärmen kann. Die weniger flüchtigen Stoffe verdichten sich theilweise in der Schlange und fliessen in die Blase zurück. Dieser Apparat liefert recht gute Resultate, wenn die betreffende Schlange von weitem Durchmesser ist, so dass die Dämpfe die darin verdichtete Flüssigkeit nicht mechanisch mitführen können. Im Laboratorium hat mir eine Einrichtung sehr gute Dienste geleistet, welche darin bestand, die Dämpfe eines Gemisches durch eine gewisse Anzahl von leeren Kochflaschen zu leiten, die in der Weise eines Woulf'schen Apparates mit einander verbunden waren und deren jede sich in einem Oelbade befand, dessen Temperatur beliebig geregelt werden konnte und desto mehr abnahm, je weiter die Flasche von dem Behälter, in welchem die Destillation vor sich ging, entfernt war. Es ist schwierig, eine solche Einrichtung in grossem Massstabe auszuführen, da die Fläche der Verdichtungsapparate sehr bedeutend sein muss im Verhältniss zu der Menge der hindurchströmenden Dämpfe, wenn der Zweck erfüllt werden soll.

„stärkste Säure von denen der Phenolreihe, welche sich „im Steinkohlentheer vorfinden.“

Die Oele, woraus die in Alkalien löslichen Stoffe entfernt sind, werden alsdann in ähnlicher Weise wie die ersten leichten Oele weiter verarbeitet und dienen, wie jene, zur Bereitung von sogenanntem Fleckwasser (welches bei der fractionirten Destilfation mindestens 90 p.C. von 120° bis 150° geben muss), von Benzin zur Auflösung des Kautschuks, und in England wird ausserdem noch ein sog. „Brennnaphta“ daraus bereitet, welches wegen seines billigen Preises, vorzüglich in offenen Buden auf Märkten, in besonders zu diesem Zwecke construirten Lampen verbraucht wird.

Von Benzol enthalten die Mittelöle nur Spuren. Dies wird, wie erwähnt, aus den ersten leichten Oelen gewonnen. Das im Handel gängige Product ist ein Gemisch von Benzol und Toluol. Man verwendet je nach der Anilinfarbe, welche man bereiten will, 90—50 oder 30 procentiges Benzol, d. h. ein Gemisch, von welchem bei der Destillation 90 resp. 50 oder 30 p.C. bis 100° übergehen. Die Kreosotöle werden bekanntlich entweder nach Ausscheidung des Naphtalins oder mit diesem zusammen, oder auch häufig mit Steinkohlentheer vermischt, zum Kreosotiren des Holzes und insbesondere der Lagerschwellen auf Eisenbahnen verbraucht; bei Anwendung von Steinkohlentheer ist es wichtig, denselben möglichst frei von Ammoniak zu haben, da dasselbe einen nachtheiligen Einfluss auf die Conservation des Holzes ausübt. Die Kreosotöle enthalten etwa 15 p.C. von in Alkalien löslichen Körpern und bestehen sonst aus einem Gemisch von festen und flüssigen Kohlenwasserstoffen. Sie nehmen mit Leichtigkeit Schwefel auf und habe ich bemerkt, dass diese Lösung, wenn man sie erwärmt, die Eigenschaft besitzt, Ströme von Schwefelwasserstoffgas zu entwickeln. In dem letzten Theile der Kreosotöle befindet sich das Anthracen, welches sich nach Erkalten der Oele absetzt und durch eine hydraulische oder durch eine sogenannte Filterpresse von letzteren getrennt wird. Das so erhaltene rohe Product enthält etwa

25—30 p.C. reines Anthracen, welches durch Waschen mit Spiritus, Benzin, Petroleumäther oder Schwefelkohlenstoff, in denen Anthracen ziemlich schwer löslich ist, gereinigt wird.

Nachdem die anthracenhaltigen Oele bis zu einem specifischen Gewicht von 1,12 abdestillirt sind, bleibt in der Blase ein Rückstand, welcher mit dem Namen Steinkohlentheerpech oder unrichtiger Asphalt bezeichnet wird.[1])

Im Nachstehenden werde ich das Pech einer eingehenderen Betrachtung unterwerfen.

Steinkohlentheerpech.

Man bezeichnet mit dem Namen Steinkohlentheerpech den bei genügend hoher Temperatur flüssigen Rückstand der Steinkohlentheerdestillation. Im industriellen Betriebe, wo die Zeit als ein wichtiger Factor im Kostenpreise betrachtet werden muss, würde es unzweckmässig sein, das Pech in der Destillationsblase selbst sich soweit abkühlen zu lassen, bis es ohne Feuersgefahr und zu grosser Entwickelung von Dämpfen in offene Gruben ausgeleert werden könnte. Bei den gewöhnlichen Kesseln, welche in einer Füllung 20—25,000 Kil. Theer verarbeiten und etwa 55 p.C., also 11—14,000 Kil. Pech liefern, würde der Aufenthalt in der Fabrikation, bevor eine neue Füllung stattfinden könnte, mindestens 36 Stunden betragen. Daher zieht man vor, das Pech zuerst in einen, tiefer als der Auslasshahn am Boden der Blase liegenden, oben mit einer kleinen Oeffnung versehenen, eisernen Behälter abzulassen, was etwa 9 Stunden nach Beendigung der Destillation geschieht und es darin zu verwahren, bis die Abkühlung

---

[1]) Es würde unzweckmässig sein, die Destillation in einer schmiedeeisernen Blase weiter fortzusetzen, da das Pech verkoken und die Blase selbst dabei zerstört würde.

soweit vorgeschritten ist, dass das Pech zwar noch gut flüssig, doch dem Erstarrungspuncte nahe ist. Dann lässt man es in eine offene, nur 1—1½′ tiefe, gepflasterte Grube abfliessen, wo es fast sofort fest wird.

In diesem Zustande bildet das Pech eine feste, glänzend schwarze Masse von durchschnittlich 1,3 spec. Gew. Auf der Zunge ist es fast geschmacklos. Sind die Oele daraus bis zum spec. Gew. von 1,120 entfernt, so ist es sehr wenig elastisch und zerreibt sich zwischen den Zähnen zu Pulver. Lässt man jedoch im Pech 6—7 p.C. mehr Oel, d. h. unterbricht man die Theerdestillation, sobald das spec. Gew. der Oele am Ausfluss der Schlange sich auf 1,090 gesteigert hat, so bleibt als Rückstand ein viel weisseres Pech, welches sich nicht zu Pulver zerreibt, sondern sich zwischen den Zähnen kneten lässt. Diese praktische Methode, die Härte eines Pechs zu bestimmen, ist äusserst empfindlich und bei einiger Uebung kann man mit Sicherheit die Qualität erkennen. Zugleich ist dies etwas weichere Pech glanzvoller und schwärzer wie das harte Pech, dessen Farbe mehr ins Graue spielt uod dabei matter ist. Letzteres Pech ist auch poröser.

Der Schmelzpunkt hängt natürlich von der Härte des Pechs ab, es ist schwierig, denselben genau zu bestimmen. Wenn man Pech erwärmt, so wird es zuerst weich und gestaltet sich nach und nach zu einer zähen Masse, in welchem Zustande man ihm jede beliebige Form geben kann; bei 150⁰ wird es dickflüssig und nur bei höherer Temperatur dünnflüssig, fast wie Oel; es giebt dann Dämpfe ab, welche auf die Haut und namentlich auf die Augen einen äusserst reizbaren Einfluss ausüben. Die daraus entstehende Entzündung ist oftmals so stark, dass sie Veranlassung zu heftigen Schmerzen wird. Wie die Pechdämpfe, so wirkt auch das Pech selbst in fein zertheiltem Zustande, vorzüglich bei wärmerer Lufttemperatur. Die Arbeiter z. B., welche das Hauen des Pechs aus vorhin erwähnten Gruben besorgen, werden häufig durch Augenentzündungen belästigt. In der Anwendung von Brillen, deren Gläser in einem, das Auge ganz umschliessen-

den, dichten Drahtgewebe liegen, besteht das beste Präservativmittel — ausserdem ist es rathsam, die Arbeit möglichst Nachts zu unternehmen.

Anstatt das Pech in eine Grube fliessen zu lassen und es dann in losen Stücken zu versenden, wird es bei weicherer Qualität in Fässer gefüllt, worin es erstarrt.

Aus folgenden Versuchen ergiebt sich das Verhalten des Pechs zu verschiedenen Lösungsmitteln. Ich nahm 10 Grm. fein gepulvertes Pech, aus welchem die Oele bis zum spec. Gew. von 1,120 entfernt waren, digerirte solches zuerst mit 500 Cc. Benzol und filtrirte. Es blieb im Filter ein sehr fein zertheiltes Pulver, welches ich mit 250 Cc. Benzol auswusch. Dann behandelte ich das Pulver auf dem Filter mit 750 Cc. Schwefelkohlenstoff, welcher eine harzige Substanz auflöst. Da der zuletzt durchlaufende Schwefelkohlenstoff noch merklich gefärbt war, so kochte ich das Pulver mit 200 Cc. Schwefelkohlenstoff aus und filtrirte. Das zurückbleibende Pulver wurde dann nochmals mit kochendem Benzol behandelt und als dieses sich nicht mehr merklich färbte, wusch ich zuletzt das Pulver mit siedend heissem Alkohol nach und trocknete es darauf bei 120°.

Ich bekam auf diese Weise 2,354 Grm., also 23,54 p.C. von einem feinen, schwarzen Pulver, welches bei der Elementaranalyse folgende Zahlen lieferte:

$$\left.\begin{array}{l} C = 90{,}836 \\ H = 3{,}058 \end{array}\right\} \text{Asche} = 0{,}398.$$

Berechnet man diese Zahlen auf eine aschenfreie Substanz, so ergiebt dies:

$$\begin{array}{l} C = 91{,}200 \text{ p.C.} \\ H = 3{,}070 \text{ „} \end{array}$$

Vorstehende Zusammensetzung ist etwa die einer Anthracitkohle von Südwales.

Ich nahm in einem zweiten Versuche 12 Grm. fein gepulvertes Pech, behandelte dasselbe zuerst mit 120 Cc. warmen Schwefelkohlenstoff, filtrirte und wusch das Filter, bis 260 Cc. Schwefelkohlenstoff durchgelaufen waren.

Der Rückstand auf dem Filter, bei 100° getrocknet, betrug 5,778 Grm., also 48,15 p.C. Dieser Rückstand wurde alsdann mit 1 Liter reinem Benzol gekocht und gewaschen. Dasselbe löste nur 0,153 Grm. Das Gewicht des so behandelten, getrockneten Pulvers belief sich auf 5,625 Grm., also 46,9 p.C. vom Gewichte des Pechs.

Bei der Elementaranalyse ergab dies Product folgende Zahlen:

$$\left.\begin{array}{l} C = 91{,}120 \\ H = 3{,}129 \end{array}\right\} \text{Asche} = 0{,}872,$$

also aschenfreie Substanz:

$$\begin{array}{l} C = 91{,}921 \text{ p.C.} \\ H = 3{,}157 \;\;„ \end{array}$$

In einem dritten Versuche nahm ich 750 Grm. Pech, brachte dasselbe über langsamem Feuer zum Schmelzen und fügte dann nach und nach unter fortwährendem Umrühren 2 Liter gereinigtes Steinkohlenbenzin[1]) hinzu. Es scheidet sich dadurch ebenfalls ein pulverförmiger Körper aus. Die Masse wurde durch Nesseltuch filtrirt, dann gepresst, mit 1 Liter Benzol digerirt, wieder gepresst, nochmals mit demselben Quantum reinem Benzol behandelt, von Neuem gepresst und stark getrocknet. Ich bekam auf diese Weise 60 p.C. eines schwarzen Pulvers, welches in einem geschlossenen Platintiegel geglüht, 66 p.C. flüchtige Bestandtheile abgab.

Wenn man 1 Theil geschmolzenes Pech mit 2 Theilen Benzol versetzt und darauf filtrirt, so hat die durchlaufende Flüssigkeit ein spec. Gew. von 0,970 und giebt bei der Destillation von 100 Vol.

$$\left.\begin{array}{llcrl} \text{von } 100^0 \text{ bis } 120^0 & = & 70 & \text{Vol.} \\ „\;\; 120^0 \;\; „\;\; 150^0 & = & 8 & „ \\ „\;\; 150^0 \;\; „\;\; 250^0 & = & 1{,}5 & „ \\ \text{Rückstand} & & 20{,}5 & „ \end{array}\right\} 100.$$

Dieser Rückstand hat bei 15° die Consistenz von weichem Pech, mit stark glänzender schwarzer Oberfläche

[1]) Gemisch, bestehend aus Benzol, Toluol, Xylol und Cumol.

bei 50° wird er zähe, und bei 70° ist er vollständig flüssig. Er ist schwer löslich in siedendem Alkohol, löst sich aber leicht in Schwefelkohlenstoff. Diese Lösung, mit concentrirter Natronlauge behandelt, giebt nur Spuren von in Alkalien löslichen Oelen ab. Verdünnte Schwefelsäure coagulirt jene Lösung.

Wenn man fein gepulvertes Pech bei gewöhnlicher Temperatur mit 2½ mal seinem Gewichte 90 procentigem Alkohol behandelt, so löst derselbe etwa 1 p.C. seines Gewichtes einer hellbraunen, schmierartigen Substanz, leicht löslich in Benzol.

Wird ein Theil geschmolzenes Pech mit 0,6 Theilen leichtem Theeröl von 0,95—0,97 spec. Gew. versetzt, so findet keine Ausscheidung statt, sondern es bildet sich ein schöner, schwarzer Firniss, sehr gut verwendbar zum Lackiren von Eisen, sowohl um dasselbe gegen Rost zu schützen, als auch um ihm eine glänzende, schwarze Farbe zu geben. Derselbe ist auch sehr tauglich für Holz, um dasselbe gegen Fäulniss zu schützen. Im Vergleich zum Theer hat dieser Firniss den Vortheil, dass er kalt aufgetragen werden kann und dennoch schnell trocknet. Er ist, wenn gut zubereitet, sehr dauerhaft, bricht nicht, behält seinen ursprünglichen Glanz und kann äusserst wohlfeil hergestellt werden. — Wenn man Pech der trocknen Destillation unterwirft, so bekommt man zuerst anthracenhaltige Oele. In mehreren Fabriken werden nur diese zuerst übergehenden Oele wegen des zur künstlichen Alizarinbereitung verwandten Anthracens gewonnen. Die Destillation findet dabei, über directem Feuer, in einer gusseisernen Blase statt, und um die Abführung der Oeldämpfe zu erleichtern, wird überhitzter Wasserdampf über die Oberfläche des Pechs geleitet. Nachdem die Anthracenöle übergegangen sind, ist die in der Blase zurückbleibende Masse zu spröde und mager, um noch zu den gewöhnlichen, technischen Verwendungen des Pechs tauglich zu sein. Um jedoch diesem Rückstande seine früheren Eigenschaften als Pech wieder zu erstatten, versetzt man ihn

mit einer genügenden Quantität von dem bei der Theerdestillation gewonnenen Naphtalin.

Ich habe bereits im Vorstehenden angedeutet, dass, wenn die Destillation des Theers resp. des Pechs vollständig ist, Koks als Rückstand übrig bleibt. Ich habe Gelegenheit gehabt, über die vollständige Destillation des Pechs Versuche in sehr grossem Massstabe auszuführen und werde deren Resultate im Nachstehenden weiter erörtern.

Die von mir benutzte Retorte hatte die Form eines liegenden Kastens von 4 Meter Länge, 1,10 Meter Weite und 1,10 Meter Höhe, welcher aus vier, durch Flantschen und Schrauben verbundenen Theilen bestand, deren jeder selbst wieder aus vier, auf dieselbe Weise zusammengefügten, starken, gusseisernen Platten hergestellt war. Die Verbindungen waren durch gut eingestampften Rostkitt verdichtet. Die vordere und hintere Oeffnung der Retorte war durch gusseiserne Thüren geschlossen und mit Kalkbrei fest verkittet. Die Thüren waren oben in der Mitte an einer, auf einer horizontalen Schiene laufenden Welle befestigt. Von den oberen vier horizontalen Platten der Retorte war die eine mit einem Mannloche versehen, zum Füllen von Pech in Stücken, die andere mit einem Hahn, durch welchen die Retorte mit flüssigem Pech angefüllt werden konnte. Eine dritte Platte trug ein Sicherheitsventil und auf der mittleren war das Helmrohr angebracht, welches durch ein langes, 0,15 Meter weites Kühlrohr mit einem verschlossenen, eisernen Behälter in Verbindung stand. Letzterer war unten am Boden mit einem S-förmigen Ausflussrohr versehen. Von oben führte ein Rohr die noch nicht verdichteten Wasserdämpfe und andere flüchtigere Producte in eine Kühlschlange.

Die Retorte ruhte vollständig, ihrer ganzen Länge nach, auf einem sehr flachen (0,10 Meter Pfeil), oben geebneten Gewölbe, unter welchem die Flamme des vorderen Feuerraumes hinstrich. An jeder länglichen Seitenwandung der Retorte waren zwei über einander liegende Zugkanäle angebracht. Am hinteren Theile des Gewölbes trennte

sich die Flamme in zwei Theile, wovon jeder zuerst den unteren Seitenkanal bis zum vorderen Ende der Retorte durchzog, hier in den oberen Canal stieg und durch diesen zurück in den Schornstein, am hinteren Ende der Retorte, entwich. Durch diese Einrichtung ging das Heizen der Retorte in sehr regelmässiger Weise vor sich.

Die Füllung belief sich auf 3000 Kil. Pech. Im Anfange der Destillation bekommt man fast nur Wasser und ist es nothwendig, behutsam die Feuerung zu leiten, um ein Uebersteigen des Pechs, vorzüglich wenn dasselbe sehr feucht ist, zu vermeiden. Sobald dann aber das Pech ins Kochen geräth, verdichten sich Oele und die Destillation geht, selbst bei mässigem Feuer, mit einer solchen Geschwindigkeit vor sich, dass man in 3—4 Stunden 7—800 Kilogr., also fast alles Oel, welches man von 3000 Kil. Pech überhaupt bekommt, abtreiben kann.

Die gewonnenen Oele wurden gleich in zwei Theile getrennt, die ersten sind anthracenhaltig und werden als solche verarbeitet, während die letzten sehr fetten Oele als Schmieröl resp. Schmiere ihre besondere Verwerthung finden.

Die Entwickelung von Wasserdampf, Gasen (unter denen Ammoniak und Wasserstoffgas sich in beträchtlicher Menge vorfinden) und flüchtigen, naphtalinhaltigen Oelen (worunter Benzol) von etwa 0,97 spec. Gew. geht bald nach Anfang der Destillation vor sich und steigt fortwährend. Sobald ungefähr $^2/_3$ der Oele überdestillirt sind, tritt die Koksbildung ein, die Masse schwillt auf und bei starker Füllung der Retorte muss in diesem Moment das Feuer vorsichtig geschürt werden. Wenn die Oelproduction sich dem Ende nähert, so nimmt zugleich die Bildung von leicht siedenden Kohlenwasserstoffen ab, während die der Wasserdämpfe und Gase fortfährt zu steigen. Endlich bekommt man ein sublimirtes, rothgelbes harziges Product, welches nach und nach wieder verschwindet und zuletzt hört die Gasentwickelung selbst auf.

In der Retorte bleibt ein Rückstand von Koks. Dieselbe muss behutsam geöffnet und das daraus entweichende

Gas angezündet werden. Ohne diese Vorsichtsmassregel findet bei Zutritt der Luft eine Explosion statt.

Nachstehende Zahlen geben das Verhältniss an, in welchem die bei der Pechdestillation übergehenden Producte gewonnen werden:

Anthracenhaltige Oele Chrysen- und Pyrenhaltige Oele Sublimirtes rothgelbes Harz	27	—	30 p.C.
Gase, Wasserdampf und (etwa 0,2 p.C.) leichtes Oel	25	—	18 p.C.
Koks	48	—	52 p.C.
	100		100

Die einzigen, näher untersuchten Producte des Pechs sind Naphtalin, Anthracen, Pyren und Chrysen, wovon Anthracen in technischer Beziehung bis jetzt das wichtigste ist. Ich gehe auf die Beschreibung dieser Kohlenwasserstoffe nicht weiter ein, da dies bereits vielfach geschehen ist.

Wenn man die anthracenhaltigen Oele filtrirt, das klare Oel mit einem Ueberschuss von concentrirter Natronlauge schüttelt und dann das Gemisch einige Stunden stehen lässt, so setzt sich die Lauge zwar vollständig ab, aber Theilchen von Oel bleiben damit gemischt. Um diese zu entfernen, zieht man am besten die Lauge ab, verdünnt dieselbe mit etwas Wasser und fügt Benzol hinzu. Dieses löst die Oeltheilchen und trennt sich mit grosser Leichtigkeit von der Lauge, welche man dann vollständig klar erhält. Neutralisirt man nun diese Lauge mit H_2SO_4, so scheidet sich auf der Oberfläche ein ziemlich dickflüssiges Oel aus, welches wässerige Theile in Menge mechanisch zurückhält. Um diese zu entfernen, filtrirt man am einfachsten das Oel durch ein Tuch. Das Filtrat trennt sich sofort in zwei Schichten, nach Abzug der Wasserschicht bekommt man dann ein klares Product, welches nur noch chemisch gebundenes Wasser enthält. Das von mir behandelte, rohe, anthracenhaltige Oel lieferte 3 p.C. in Alkalien lösliches Oel. Dasselbe giebt bei der Destillation zuerst (zwischen 100 und 200°) Wasser, etwa

8 p.C., nebst etwas Oel. Dann steigt die Temperatur immer mehr, nach 300° wird das Destillat dickflüssiger, bis zuletzt, bei sehr hohem Wärmegrade (über 360°), Spuren von Wasser, ein harzähnliches Product übergeht, welches, nach dem Erkalten, eine durchsichtige, weinfarbene, feste Masse bildet. In der Retorte bleibt ein schwacher Rückstand von Kohle.

Die Beschaffenheit des durch die Pechdestillation erzeugten Koks hängt von der Temperatur ab, bis zu welcher man denselben geheizt hat und von der Dauer, während dieselbe unterhalten ist. Sind beide ungenügend, so besteht der Koks nur aus einer matten, schwärzlichen, durch wenige Spalten getrennten, compacten Masse. Beim Oeffnen der Retorte entzündet sich dieser Koks und brennt mit leuchtender Flamme, welche durch die Spalten der Masse hervortritt. Man könnte allerdings wohl durch ein solches Ausbrennen eine etwas vollständigere Verkokung erzielen und letztere durch Vermehrung der Spalten vermittelst eines Brecheisens beschleunigen, aber die Qualität des Products würde dennoch sehr gering ausfallen. Der Pechkoks hat nämlich im höchsten Grade die Eigenschaft, wenn er nicht von vorn herein sehr hart gebrannt ist, im Feuer fast in Pulver zu zergehen und in Folge dessen besitzt auch ein, auf obige Weise nachträglich ausgebrannter Koks äusserst wenig Cohäsion und hat ausserdem noch den bedeutenden Uebelstand, sehr stark am Boden und an den Seitenwänden der Retorte zu haften, so dass schon beim Losbrechen und Herausziehen eine ungeheure Menge von Staub gebildet wird. Der nicht vollständig ausgeglühte Koks muss nach dem ersten Löschen immer von Zeit zu Zeit bis zur fast vollständigen Abkühlung mit Wasser begossen werden, da er ungemein leicht wieder in Gluth geräth und mit Flamme brennt. Um harten Koks zu bereiten, muss nach dem Verschwinden der am Ende der Destillation entweichenden rothen Dämpfe die Temperatur im Innern der Retorte bis zur hellen Rothgluth gesteigert und dieselbe während einer Dauer von mindestens 8 Stunden unterhalten werden. Eine vollständige Operation währt

dann etwa 24 Stunden. Ein hart gebrannter Koks haftet nur sehr schwach an den Wänden der Retorte, besitzt eine grosse Cohäsion und befindet sich in bereits zersplitterten, prismatisch stänglichen Stücken, die fast ohne Hülfe des Brecheisens aus der Retorte gezogen werden können. Auch geräth ein solcher Koks nach dem ersten Löschen nicht wieder ins Glühen. Er hat eine hellgraue Farbe, ist sehr dicht und zerfällt nicht im Feuer. Ich habe mit diesem Koks in englischen Eisenwerken verschiedene Versuche angestellt, um seinen Werth für metallurgische Zwecke zu prüfen. Die Resultate waren folgende:

In Kupolöfen zum Schmelzen von Gusseisen und ebenfalls beim Verfeinern des Schmiedeeisens auf Herden, wo sonst gewöhnlich Holzkohle verwandt wird, fielen die Versuche ungünstig aus; im letzteren Falle liess sich die Schlacke schlecht vom Eisen trennen. Dagegen ist der hartgebrannte Pechkoks sehr tauglich zum Raffiniren des Roheisens nach englischer Methode (bei welchem Processe sonst meistens Gaskoks verwandt wird) und gab ein mit diesem Koks, Schlacke und Luft behandeltes Gusseissen, nachher im Puddelofen ein sehr schönes, reines Stabeisen. Der Koks ist ebenfalls sehr brauchbar zu Schmelzprocessen in Tiegeln. Obgleich die Destillation des reinen Steinkohlentheerpechs auf Oel und Koks im Ganzen eine, in industrieller Hinsicht vortheilhafte Operation ist, so ist sie doch bis jetzt wenig zur Ausführung gekommen und dies rührt namentlich daher, weil es schwierig ist, trotz der bereits gemachten Vorschläge, für den Behälter, in welchem die Destillation vor sich geht, eine passende Construction zu finden. Gusseiserne Retorten werden unter dem Einflusse einer hohen Temperatur und des Pechs selbst ziemlich leicht zerstört. Thönerne Retorten in den Dimensionen, wie sie praktisch zur Anwendung kommen können, erheischen, im Verhältniss zu dem Quantum Pech, welches darin verarbeitet wird, zu viel Feuerungsmaterial. Aus feuerfesten Steinen construirte Oefen haben den Uebelstand der steten Undichtigkeit, da Pech bei hoher Temperatur dünnflüssig wie Oel wird.

Ausserdem liefern diese Oefen eine weit geringere Ausbeute an Oel und bedeutend mehr Gas als gusseiserne Retorten.

In einigen Gegenden Englands hat man Pech mit feiner Kohle gemischt und dasselbe dann in den gewöhnlichen Oefen nur auf Koks verarbeitet.

Wenn man Steinkohlentheerpech durch ein glühendes Rohr leitet, so zersetzt es sich, und habe ich in einigen Versuchen durchschnittlich aus 1 Kil. Pech 250 Liter Gas bekommen. Das Pech wurde in diesen Versuchen vorher geschmolzen und lief dann durch eine S-förmige Röhre in ein eisernes Rohr, dessen Temperatur bis zur hellen Rothgluth erhöht wurde. Bei niedriger Temperatur fand entweder gar keine oder doch nur eine sehr unvollständige Zersetzung statt. Das Gas strömte zuerst durch ein, mit der Laming'schen Reinigungsmasse angefülltes Gefäss und wurde darauf in einem graduirten Gasbehälter aufgefangen. Eine photometrische Messung bewies, dass das Leuchtvermögen dieses Gases beinahe = Null ist. Es ist schwefelhaltig und besteht hauptsächlich aus Wasserstoff.

Zum Schlusse dieses Aufsatzes gebe ich im Nachstehenden noch eine kurze Uebersicht der verschiedenen Anwendungen, welche das Pech in der Industrie gefunden hat.

Die grösste technische Verwerthung des Pechs liegt unstreitig in der Fabrikation der Kohlenziegel oder Briquettes. Dieselbe absorbirt den bedeutendsten Theil der in den Handel kommenden ungeheuren Masse dieses Products. Das Princip der Fabrikation besteht darin, feinen Kohlengruss, dessen Werth sonst nur gering ist, vermittelst eines Zusatzes von Pech und nachheriges Pressen in Stückkohle zu verwandeln. Meistens aber enthält diese sogenannte Klein- oder Staubkohle so viel Asche, dass die daraus bereiteten Ziegel nur für wenige Zwecke tauglich sein würden, und es ist nothwendig, die Kohle vorher zu reinigen, was am besten auf folgende Weise geschieht: Man trennt durch ein Sieb die gröbsten Theile

bis zur Dicke eines Sperlingskopfes[1]) und diese werden in besonderen mechanischen Apparaten, die ich hier nicht näher erörtern kann, gewaschen. Das Waschen der feinen Kohle selbst ist viel weniger zweckmässig. Man erhält nun leicht auf diese Weise ein Product von nur 2 p.C. Asche und setzt alsdann demselben so viel feine Kohle zu, um den Aschengehalt auf 5—8 p.C. zu steigern. Zwischen diesen Zahlen liegt im Allgemeinen der von Eisenbahnverwaltungen stipulirte, äusserste Procentgehalt an Asche der für die Heizung der Locomotiven angewandten Briquettes[2]). Die so aufbereitete Kohle wird nun etwa mit 8 p.C. (mehr oder weniger, je nach dem eigenen Backvermögen der Kohle) fein gepulvertem Pech versetzt, das Gemisch durch Dampf erwärmt und dann durch besonders zu diesem Zwecke construirte Pressen, die in jüngster Zeit eine hohe Vollkommenheit erreicht haben, in viereckige oder cylindrische Formen gedrückt und darauf an der Luft getrocknet. Um eine solche Fabrikation mit Vortheil betreiben zu können, ist es nothwendig, sie in grossem Maassstabe und in der Nähe von Kohlenzechen herzustellen. Eine mir bekannte Briquettesfabrik verarbeitet 160,000 Kil. Kohlen in 12 Stunden, bei einem Anlagecapital von 600,000 Franken, wovon auf die eigentliche Maschine ungefähr 100,000 Fr. kommen.

Eine höchst interessante, obgleich weniger bekannte Fabrikation ist die der sogenannten Asphaltröhren. Dieselben wurden von Jaloureau in Paris erfunden, aber erst in neuerer Zeit so vervollkommt, dass sie in der Technik mit Erfolg auftreten konnten. Die Anfertigung dieser Röhren geschieht am besten auf folgende Weise: Ein sieben Fuss breites, endloses und aus Hanf angefertigtes Papier wird durch eine, in einem Ofen eingemauerte, halbcylinderförmige, horizontale Pfanne geleitet, welche mit heissem Pech angefüllt ist. Die darin sich bewegende Walze nimmt

---

[1]) Diese Stücke führen in Belgien den Namen „têtes de moineaux."

[2]) Namentlich werden diese Kohlenziegel auf französischen Bahnen in ungeheuren Massen verbraucht.

das Papier auf und führt, nachdem es mit Pech getränkt, dasselbe zu einer darüber sich bewegenden kleineren Walze, welche den Kern des Rohrs bildet und ihr Durchmesser bedingt also dessen lichte Weite. Sobald die nöthige, etwa durch hundert über einander liegende Lagen Papier gebildete Wandstärke erreicht ist, wird vermittelst einer Walzenpresse, unter gleichzeitiger Bestreuung mit feinem Sande, ein bedeutender Druck auf das Rohr ausgeübt und dadurch dessen Dichte und Homogenität vergrössert. Nach einer kurzen Abkühlung in kaltem Wasser wird der Kern des Rohrs vermittelst einer Krahnvorrichtung entfernt und um dies zu erleichtern, wird die Walze jedesmal kurz vor Gebrauch mit flüssiger Kaliseife bestrichen. Das Rohr wird darauf nochmals in kaltes Wasser getaucht.

Die Verbindung der Asphaltröhren geschieht entweder durch darauf gesetzte eiserne Flanschen oder Muffen, die durch den Abschnitt eines Asphaltrohres von grösserem Durchmesser hergestellt werden. Zur Befestigung der Muffe auf dem Rohr wird ein Gemisch von Pech und Schwefel verwandt. Eine andere sehr vortheilhafte Verbindung und die zweckmässigste, wenn sie von geübter Hand ausgeführt wird, besteht darin, Streifen von Leinwand in geschmolzenes Pech zu tauchen und mit diesen die an einander gelegten Enden der Röhren zu umwickeln, so dass 10—12 Streifen auf einander liegen. Auf letztere Art werden auch die verschiedenen Kniestücke und Krümmer hergestellt, welche so leicht anzufertigen sind, dass dies häufig erst bei der Verlegung der Röhren geschieht. Die Eigenschaften dieser Röhren sind sehr von der Natur des zu ihrer Fabrikation verwandten Pechs abhängig, und ist es unumgänglich erforderlich, dass dabei Berücksichtigung auf die Art ihrer Verwendung genommen wird. Wenn das Pech weich, mithin ölhaltig ist, so widerstehen die Röhren ausgezeichnet dem Durchdringen von Wasser und sind vorzüglich zweckmässig für Leitungen in einem sumpfigen Erdboden, dagegen leisten dieselben bei härterem Pech grösseren Widerstand gegen eine, durch erhöhte Temperatur bewirkte Formveränderung.

Selbstverständlich können Asphaltröhren nur zur Leitung von kalten Flüssigkeiten oder Gasen verwendet werden, aber unter dieser Beschränkung sind sie meistens mit grossem Vortheil, sowohl wegen ihrer relativen Wohlfeilheit, als in Folge ihrer speciellen Eigenschaften zu verwenden. Verschiedene Versuche haben festgestellt, dass diese Röhren einem Drucke von innen nach aussen von 500 Pfd. pr. Qu.-Zoll widerstehen. Sie sind elastisch genug, um bei einer etwaigen Bodensenkung an ihrer Verbindung keinen Bruch oder Schaden zu erleiden; da sie sehr schlechte Wärmeleiter sind, so bietet dies ihnen Schutz gegen Verfrieren; sie werden weder durch verdünnte Säuren noch durch alkalische Lösungen angegriffen und können in jeden beliebigen Boden gelegt werden. Ihre Hauptanwendung besteht in Anlagen von Wasser-, Säuren- und Gebläseleitungen, sowie von Wetterlutten. Sie dienen auch zur Aufnahme von unterirdischen Telegraphendrähten. Als Sprachrohrleitungen sind dieselben sehr tauglich und bei genügend weitem Durchmesser sind sie für letzteren Zweck in langen Touren mit Erfolg verwandt. Selbst für Gasleitungen finden die Asphaltröhren Verwerthung. In diesem Falle scheint der Einfluss der in den Röhren sich verdichtenden, leicht siedenden Kohlenwasserstoffe praktisch unmerklich zu sein.

Den triftigsten Grund, welchen man wohl gegen die Anwendung dieser Röhren angeben kann, beruht in der Formveränderung, welche sie unter der Einwirkung von Wärme erleiden.

Steinkohlentheerpech wird auch noch auf eine andere Weise zur Röhrenfabrikation benutzt, indem dasselbe mit Kies vermischt und dann in Formen gegossen wird. Um einigen Widerstand zu leisten, müssen aber die Wandungen dieser Röhren sehr stark genommen werden und besitzen dieselben daher ein bedeutendes Gewicht, wodurch sich ihre Transportkosten verhältnissmässig sehr hoch stellen.

Trotz der bedeutenden Wandstärken scheinen sie doch ziemlich zerbrechlich zu sein und erleiden unter dem Einfluss der Wärme bedeutende Formveränderungen. — Stein-

kohlentheerpech wird auch wohl als Surrogat des natürlichen Asphalts und, mit demselben vermischt, zum Asphaltiren von Trottoirs und für Isolirschichten auf Grundmauern, zur Abhaltung der Feuchtigkeit benutzt. Man lässt auch wohl bisweilen, seines höheren Preises wegen, den natürlichen Asphalt vollständig weg und versetzt Pech mit Kalk und Thon, aber das so bereitete Präparat widersteht weniger gut dem Einflusse der Jahreszeiten. Im Sommer wird es weich und im Winter bekommt es leicht Risse.

Man bereitet auch geformte Steine aus Pech und feinem Gestein, deren Fabrikation ähnlich auf dieselbe Weise geschieht, wie die der Kohlenziegel.

Seit einigen Jahren bereitet man ein sogenanntes Asphaltpapier, welches als Surrogat des Wachspapiers eine ausgedehnte Verwerthung gefunden hat. Zur Anfertigung dieses Papiers lässt man gewöhnliches Packpapier von einer Rolle über einen erwärmten Tambour gleiten, auf welchem eine Abstreichvorrichtung angebracht ist. Vor diese fliesst geschmolzenes Pech, welches daselbst eine Höhe von etwa 0,04 einnimmt. Das mit einer dünnen Lage Pech überzogene Papier läuft dann noch über einige Walzen und wickelt sich auf eine letzte Rolle auf. Man macht auf ähnliche Weise auch das sogenannte Doublepapier, bei welchem eine dünne Schicht Pech zwischen zwei Flächen Papier liegt. Dasselbe wird zum Bekleben feuchter Wände vielfach benutzt.

Endlich weise ich noch auf die Anwendungen hin, welche das Steinkohlentheerpech in seiner Eigenschaft als kräftiges Reductionsmittel bereits gefunden hat (z. B. bei der Zersetzung des Bariumcarbonats in Baryt), und es unterliegt, glaube ich, keinem Zweifel, dass diese Eigenschaft in vielen Fällen weiter zu verwerthen wäre.

Ueber technisch-chemische Gasanalyse;

von

Dr. Clemens Winkler.

Wenige Jahrzehnte erst sind verflossen seit der Zeit, wo die Chemiker sich zur Ausführung ihrer mannigfaltigen Untersuchungen fast ausschliesslieh der Gewichtsanalyse bedienten. Das allmähliche Anwachsen der Wissenschaft indess, sowie besonders die Ausbreitung der chemischen Fabrikindustrie und die sich daran knüpfende Garantieleistung für den Gehalt der auf den Markt gebrachten chemischen Producte, drängten nach und nach dahin, sich nach einfacheren, besonders zeitsparenden Untersuchungsweisen umzusehen und so entwickelte sich allgemach die Methode der Maassanalyse, die, mit Alkalimetrie und Acidimetrie beginnend, bald zu grosser Vollkommenheit gelangte, so, dass sie heute auf alle wichtigeren Stoffe Anwendung findet und in jedem chemischen Laboratorium gehandhabt wird.

Die Vortheile, welche wir der Maassanalyse zu danken haben, sind mehrfacher Art. Die Ersparniss an Zeit und Arbeit, mit welcher dieselbe verbunden ist, kommt durchaus nicht allein der Bequemlichkeit zu Gute; sie hat tiefer gehende Folgen gehabt und ist für die gesammte chemische Wissenschaft, die theoretische wie die praktische, von nicht zu unterschätzendem Nutzen gewesen. Es lässt sich nicht leugnen, dass mit dem Aufkommen zuverlässiger Titrirmethoden die chemische Industrie viel von der früheren Empirie abgestreift und ein mehr wissenschaftliches Gewand angezogen hat. Denn von dem Zeitpunkte an, wo der Techniker in Besitz solch' einfacher Methoden gelangte, begann er auch eigentlich erst recht zu untersuchen, und die Folge davon war, dass man altgewohnte, seit Langem empirisch betriebene Processe klar durchschauen lernte, sie verbesserte, vervollkommnete, neue hin-

zufügte, dass man zu rechnen begann, manches Abfallproduct verwerthbar machte, manchen Schatz, den frühere Generationen achtlos liegen gelassen hatten, an's Licht zog und im Allgemeinen präciser, exacter, wissenschaftlicher arbeiten lernte.

Aber, so Bedeutendes auch die neuere Zeit auf dem Gebiete technisch-chemischer Untersuchungen und insbesondere dem der Volumetrie geleistet hat, so erstrecken sich diese Leistungen doch fast ausschliesslich auf die quantitative Bestimmung fester und flüssiger Körper, sofern man nämlich mit dem Begriff Maassanalyse oder Titrirkunst die Vorstellung einer einfachen, selbst minder geübten Händen möglichen Ausführung chemischer Untersuchungen verbindet. Die quantitative Zerlegung von Gasgemengen, die Eudiometrie, stützt sich zwar ebenfalls auf volumetrische Messung und gehört eigentlich in das Capitel der Maassanalyse; aber sie ist so eigenartig, sie erfordert so tiefe wissenschaftliche Kenntnisse, so kunstgeübte Hände und so mannigfaltige Apparate, dass sie in ihrer jetzigen Gestalt eine Sonderstellung einnehmen muss und nicht so leicht Gemeingut der technischen Chemiker werden wird.

Angesichts der gemeinnützigen Folgen, welche die Einführung der heutigen Titrirkunst mit sich brachte, muss es nun überaus wünschenswerth erscheinen, in Besitz eines Verfahrens zu kommen, welches auch die volumetrische Bestimmung von G a s e n auf einfachem, praktischem Wege möglich macht; eines Verfahrens, welches weder einen bedeutenden Zeitaufwand, noch complicirte Apparate, noch umfassende chemische Kenntnisse erfordert und welches nöthigenfalls, gleich einer Titrirprobe, von Laien ausgeführt werden kann. Die Erfüllung dieses Wunsches stellt sich aber als gebieterische Nothwendigkeit dar, wenn man sich vergegenwärtigt, wie mangelhaft die Kenntniss von der Zusammensetzung solcher Gase ist, wie die Industrie sie tagtäglich in den gewaltigsten Massen producirt, welche Schätze an Stoff und Wärme sich vielleicht gewinnen, verwerthen liessen, wenn man jederzeit mit leichter

Mühe im Stande wäre, die bei irgend welchem Verbrennungsprocess entstehenden gasförmigen Producte, die jetzt ungekannt durch die Schornsteine entweichen, quantitativ zu untersuchen, zu welch' nutzbringenden Rückschlüssen auf die Quellen, welchen solche Gase entstammen, man gelangen würde.

Es sei z. B. bezüglich der Verbrennung bemerkt, dass die Zahl der Ofenconstructionen für technische Zwecke Legion ist; dass man am Verhältniss von Rostfläche zu Essenquerschnitt hundertfältig variirt hat und dass man sich bei allen diesen Variationen einzig von der Erfahrung leiten liess, sich der rohen Empirie in die Arme warf. Und doch dürfte es zu den Aufgaben der technischen Chemie, zu den Obliegenheiten des Chemikers gehören, auf Grund von volumetrischen Untersuchungen genau angeben zu können, welche Ofenconstruction in diesem und welche in jenem Falle die richtige sei, in welcher Weise die Verbrennung zu verlaufen habe, auf welches Maass der Sauerstoffgehalt der in die Esse ziehenden Gase beschränkt sein müsse, und bis zu welchem Grade der Ballast des wärmeentführenden Stickstoffs darin vertreten sein dürfe. Die Wichtigkeit derartiger Bestimmungen hat in neuerer Zeit der Process der Schwefelsäurefabrikation dargethan, welcher nur dann einen normalen, regelrechten Verlauf nimmt, wenn der Gehalt der aus den Bleikammern austretenden Gase an Sauerstoff ein gewisses Mass nicht überschreitet.

Es ist sicher anzunehmen, dass es ähnliche Bedingungen zu erfüllen gilt, wo es sich darum handelt, durch Verbrennung von Kohle den grösstmöglichen Wärmeeffect zu erreichen. Wie bei der Knallgasflamme der höchste Hitzgrad nur durch eine richtige Stellung der Gashähne, durch die entsprechende Vertheilung von Wasserstoff und Sauerstoff hervorgebracht werden kann, so kommt bei der Verbrennung von Kohlen auf Rosten, oder bei der Heizung mit Generatorgasen Alles auf die richtig bemessene Luftzufuhr an. Wird man in diesen Fällen auch jederzeit mit einem gewissen Sauerstoffüberschuss arbeiten müssen, so

liegt doch auf der Hand, dass dieses Plus auf das niedrigste Maass zu beschränken ist, wenn man nicht Einbusse an Wärme erleiden will; es ist zu bedenken, dass der Sauerstoff der Luft, welcher die Verbrennung unterhält, mit dem Vierfachen seines Volumens an Stickstoff vergesellschaftet ist und dass in Folge dessen der Wärmeverlust, welchen ein bestimmtes Quantum überschüssig abziehender Sauerstoff verursacht, durch diesen Stickstoff sich verfünffacht. Es erscheint somit geboten, genau auszumitteln, wie die Verbrennungsgase beschaffen sein müssen, wenn die Verbrennung den höchstmöglichen Wärmeeffect geben soll; durch chemische Untersuchung nachzuweisen, ob eine Feuerung, z. B. ein Flammofen, eine Dampfkesselanlage u. dgl. zweckentsprechend, rationell construirt sei und sich auf solche Weise jederzeit eine klare, auf Zahlen basirte Vorstellung vom Vorlaufen und Ausbringen, von der Zufuhr und Abfuhr an Brennstoff bei irgend einem Verbrennungsprocess zu verschaffen. Eine solchen Anforderungen genügende Untersuchungsmethode würde in unserem Zeitalter, welches den grössten Theil seiner Arbeitsleistung der Verbrennungswärme verdankt, nicht allein wissenschaftliche, sie würde auch national-ökonomische Bedeutung haben.

Es sei ferner in Kürze auf jene anderen Gasgemenge hingewiesen, welche die chemische und metallurgische Industrie erzeugt. Ich erinnere hier zunächst an die Gichtgase der Hohöfen und anderer Schmelzapparate von Schachtform, bei welchen namentlich die Feststellung des zwischen Kohlensäure und Kohlenoxyd herrschenden Verhältnisses hohes Interesse gewähren würde; ferner an die Gase der Siemens'schen Regenerativöfen vor und nach der Verbrennung, an die gasförmigen Producte, welche während der verschiedenen Perioden des Bessemerprocesses dem Converter entströmen, an das Chlorwasserstoffgas der Sulfatöfen, an die schweflige Säure der Röstgase, an das Stickoxyd und die salpetrige Säure, welche sich bei der Schwefelsäurefabrikation bilden, und von denen letztere in den Gay-Lussac-Thürmen zur Absorption gelangt.

Diese Hinweise dürften genügen, die Wichtigkeit technisch-chemischer Gasuntersuchungen darzuthun. Wenn ich es nun unternahm, einen hierzu geeigneten Weg auszumitteln, so konnte dieses Unternehmen im Wesentlichen nichts Anderes sein, als ein Versuch, den classischen gasometrischen Methoden des grossen Meisters Bunsen eine den Bedürfnissen der Praxis entsprechende Umgestaltung zu geben und dabei besonders auf die Anwendung wässeriger Sperrflüssigkeiten, anstatt des Quecksilbers, sowie auf die Umgehung der Correctionen für Temperatur und Luftdruck, Bedacht zu nehmen. Einen Fingerzeig zur Erreichung dieses Zweckes fand ich in A. W. Hofmann's „Einführung in die moderne Chemie", welche den Anlass zur Construction des Apparates gab, dessen ich mich bei meinen Untersuchungen bediente und welchen näher zu beschreiben ich mir im Nachstehenden erlaube.

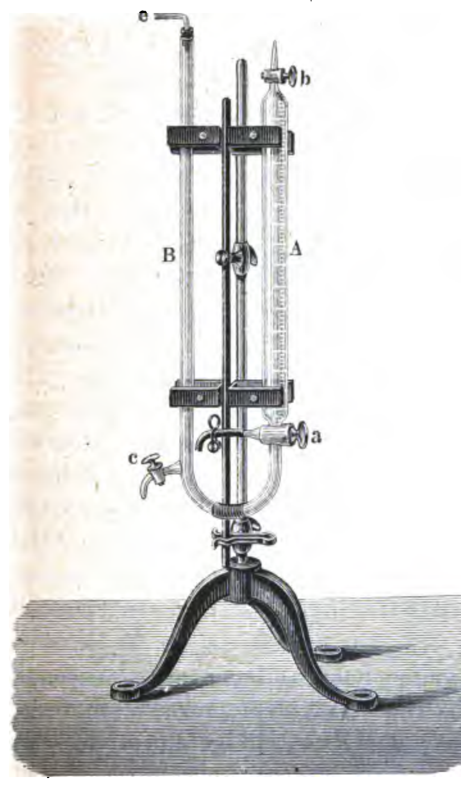


Fig. 1.

Dieser Apparat[1]) besteht in der Hauptsache aus einer zweischenkligen Röhre (Fig. 1), deren einer Schenkel A

[1]) Zu beziehen von Franz Hugershoff in Leipzig, Schillerstr. 3.

durch zwei schwach gefettete Glashähne, a und b, luftdicht abgeschlossen werden kann. Der Inhalt des abgeschlossenen Theils beträgt ungefähr 100 Cc. und ist ein für allemal genau gemessen und auf der Röhre verzeichnet worden. Diese Röhre, welche wir die Messröhre nennen wollen, ist von Hahnschlüssel zu Hahnschlüssel in Cubikcentimeter und deren Decimalen ($^1/_5$ Cc.) getheilt und zwar erstreckt sich diese Theilung auch auf die in der Nähe der Hähne befindlichen Röhrenverjüngungen.

Die Messröhre dient zur Aufnahme des zu untersuchenden Gases und wird damit gefüllt, indem man dieses bei geöffneten Hähnen so lange durchsaugt, bis man sicher ist, alle Luft verdrängt zu haben, worauf zuerst der die Communication mit dem Aspirator vermittelnde und sodann der entgegengesetzte Hahn geschlossen wird. Wird die Füllung der Röhre nicht durch Ansaugen bewerkstelligt, sondern erfolgt sie durch Zuleiten des Gases aus einem Entwickelungsapparate oder einem Gasometer, also unter dem Druck einer Flüssigkeitssäule, so schliesst man ebenfalls den Abzugshahn der Messröhre zuerst, den Zuleitungshahn zuletzt, beseitigt aber den Ueberdruck durch momentanes Oeffnen des einen Hahnes und stellt auf solche Weise das Gleichgewicht mit der äusseren Luft her. Man hat ferner darauf zu achten, dass das zur Untersuchung gelangende Gas mit Wasserdampf gesättigt sei. Deshalb empfiehlt es sich, die Gase vor dem Einführen in die Messröhre durch einen feuchten Baumwollenbausch passiren zu lassen, welcher gleichzeitig dazu dient, mechanisch beigemengte Unreinigkeiten, wie Russ, Flugstaub u. dgl. zurückzuhalten.

Wenn die Messröhre A unter Beobachtung der soeben gegebenen Regeln gefüllt ist, wozu in den meisten Fällen die Zeitdauer von einer Minute genügen wird, so schreitet man zur Bestimmung der einzelnen Gasbestandtheile, welche auf absorptiometrischem Wege erfolgt. Zur Aufnahme der Absorptionsflüssigkeit dient der Röhrenschenkel B. Je nach Erforderniss wählt man denselben enger oder weiter und verbindet ihn am tiefer gelegenen Ende durch

Ueberschieben eines Stückes Kautschukrohr mit der Messröhre A. Diese Art der Verbindung hat sich in jeder Beziehung als zweckmässig erwiesen; sie gestattet das separate Einspannen jeder Röhre in's Stativ, sie macht die rasche und mühelose Reinigung jedes einzelnen Schenkels möglich und vermindert die Zerbrechlichkeit des Apparates ganz ausserordentlich. Seit ich sie angewendet, ist mir noch kein Apparat zerbrochen, trotz mehr denn hundertfältiger Benutzung und obschon die Reinigung in vielen Fällen den Händen eines Arbeites überlassen werden musste.

Beim Eingiessen der Absorptionsflüssigkeit in die Röhre B bildet sich unterhalb des an der Messröhre befindlichen Hahnes a eine Einsackung von Luft, welche zunächst entfernt werden muss. Zu dem Ende ist dieser Hahn mit zwei Durchbohrungen versehen; die eine ist eine gewöhnliche Querdurchbohrung und vermittelt die Communication beider Röhrenschenkel, die zweite geht in der Richtung des Hahnschlüssels, welcher in eine Röhrenspitze ausläuft, die ihrerseits wieder durch ein Stück Kautschukschlauch und einen Quetschhahn abgeschlossen werden kann. Auf diese Weise ist es möglich, die eingesackte Luft durch die Längsdurchbohrung des Hahnes a austreten zu lassen und, wenn dies geschehen, die nachdrängende Flüssigkeit durch Schliessen des Quetschhahnes am Ausfluss zu verhindern. Ausserdem gestattet diese Hahnconstruction, die Messröhre direct mit der äusseren Luft in Verbindung zu setzen. Die verschiedenen Stellungen, welche man dem Hahn a zu geben vermag, sind aus nachfolgenden Skizzen (Fig. 2) ersichtlich: Stellung a verbindet beide Röhrenschenkel, Stellung b verbindet B mit der äusseren Luft und Stellung c vermittelt die Communication der letzteren mit der Messröhre A.

Nach erfolgter Füllung der Messröhre mit dem Gasgemenge befand sich der Hahn a in Stellung b und ein vorsichtiges Lüften des Quetschhahnes bewirkte die Verdrängung der eingesackten Luft durch die in B befindliche Flüssigkeit. Gas und Flüssigkeit sind nun nur noch durch den Hahnschlüssel a getrennt und durch eine Drehung

desselben um 90° erhält dieser die Lage a, die Communication zwischen beiden Schenkeln ist hergestellt und die Absorption beginnt, unterstützt vom Drucke der Flüssigkeitssäule. Um sie jedoch zu beschleunigen, ist das Stativ, welches die Schenkelröhre trägt, so eingerichtet, dass man diese wechselsweise vertikal und horizontal stellen kann. Bevor man ihr Horizontalstellung giebt, hat man den Hahn a in die frühere abschliessende Stellung b zu bringen und auf den Schenkel B ein rechtwinkelig gebogenes Rohr e aufzusetzen, welches beim Neigen des Apparates den Ausfluss der Flüssigkeit verhindert. Bei der Horizontalstellung der Röhre erfolgt nun die Absorption äusserst lebhaft, wie man wahrnimmt, wenn man der Röhre wieder vertikale Lage giebt und den Hahn a aufs Neue öffnet. Sofort dringt ein weiteres Quantum Flüssigkeit mit Beschleunigung, ja mit Heftigkeit, in die Messröhre ein. Dieses, die Operation ganz ausserordentlich fördernde Wenden des Apparates setzt man, unter jedesmaligem Abschliessen des Hahnes a, solange fort, bis kein weiteres Eindringen von Flüssigkeit mehr bemerkt werden kann, wozu in den meisten Fällen eine Zeitdauer von wenigen Minuten erforderlich ist.

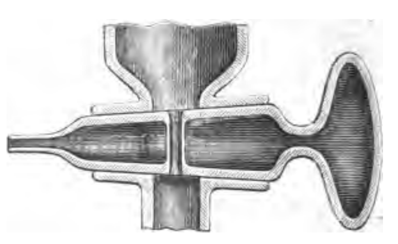


Fig. 2 a.

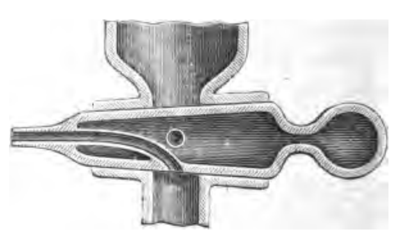


Fig. 2 b.

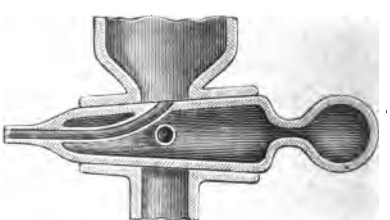


Fig. 2 c.

Es gilt nun noch, die Flüssigkeit in beiden communicirenden Röhren gleich hoch zu stellen, was man durch

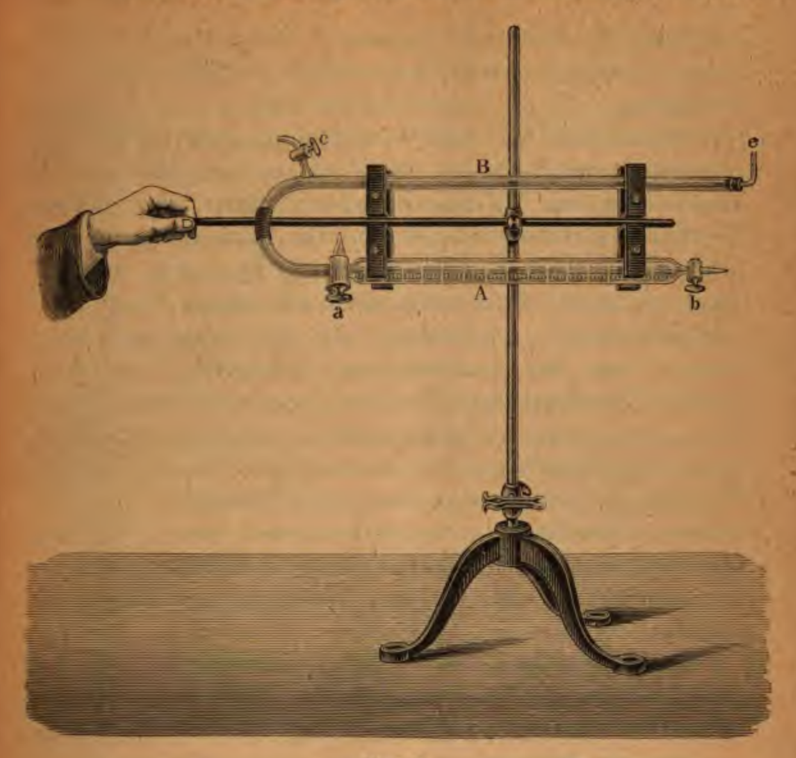


Fig. 3.

den Abflusshahn c bewerkstelligt. Das nach A eingetretene Flüssigkeitsvolumen in Kubikcentimetern entspricht demjenigen des absorbirten Gases und wenn man dasselbe mit 100 multiplicirt und durch den Gesammtinhalt der Messröhre dividirt, so erhält man den Gehalt des Gasgemenges an dem zu ermittelnden Gasbestandtheil in Volumprocenten ausgedrückt.

Aus dem Vorstehenden wird ersichtlich, dass man nur einen Gasbestandtheil, oder die Summe mehrerer, auf einmal zu bestimmen vermag. Handelt es sich um die Ausführung einer ganzen Analyse, so wendet man zweckmässig eben so viele Apparate an, als man Bestimmungen zu machen hat. Man koppelt dieselben durch Kautschukschläuche aneinander, saugt sie gemeinsam voll und hat

nun eine der Zahl der Apparate entsprechende Anzahl genau bestimmter Gasvolumina dicht abgeschlossen zur Verfügung, welche unter gleichen Druck- und Temperaturverhältnissen und mit Wasserdampf gesättigt zur Absperrung gelangten, so, dass, da es sich nur um die Feststellung der Volumverhältnisse handelt, die üblichen Correctionen entbehrlich werden. Die Bestimmungen selbst nehmen so wenig Zeit in Anspruch, dass man während derselben keine Veränderung des Gasvolumens durch Temperaturwechsel zu befürchten hat, nur muss man Sorge tragen, dass die verschiedenen Absorptionsflüssigkeiten gleichen Temperaturgrad besitzen, was sich einfach durch deren gemeinsame Aufbewahrung in einem und demselben Raume erreichen lässt. In dem vorgeschriebenen, häufigen Wenden des Apparates, was die Flüssigkeit mit allen Schichten des Gases in innige Berührung bringt, hat man überdiess ein Ausgleichsmittel für die Temperatur, welches die Anbringung eines äusseren Wassermantels entbehrlich macht.

Dass man auch das zu untersuchende Gas nicht bei jeder beliebigen Temperatur in die Messröhre einfüllen kann, bedarf kaum der Erwähnung. Am richtigsten ist es, ihm die Mittelwärme der Absorptionsflüssigkeiten zu geben, indem man mit diesen zusammen eine kleine Waschflasche aufbewahrt, die mit Quecksilber gefüllt ist und welche die Gase vor dem Einfüllen in die Messröhre passiren müssen. Vermöge seiner Wärmeleitungsfähigkeit bildet das Quecksilber ein gutes, schnell wirkendes Ausgleichsmittel und nur in ganz besonderen Fällen, z. B. bei Gasen, die einem in hoher Hitze stehenden Ofen entnommen werden, wird man für weitere Kühlvorrichtungen zu sorgen haben. Anstatt der Quecksilberflasche kann man mit gleichem Erfolge ein mit Platindrahtgewirre gefülltes Rohr einschalten.

Handelt es sich um die Bestimmung relativ geringer Mengen eines Gasbestandtheils, so wird sich eine etwas veränderte Construction der Messröhre nöthig machen. Der untere, dem Hahn a zunächstliegende Theil derselben

würde dann eine fortgesetzte Verjüngung erfahren müssen, welche eine genauere Eintheilung — vielleicht auf $^1/_{20}$ Cc. — zuliesse (Fig. 4). Dafür brauchte die Graduirung sich nicht auf die ganze Röhre zu erstrecken und würde mit etwa 10—15 Cc. beendet werden können. Derartig abgeänderte Apparate dürften sich in vielen Fällen als brauchbar erweisen und namentlich würde ihre Aufstellung und tägliche Handhabung bei meteorologischen Stationen die Kenntniss vom Gehalte der Atmosphäre an Wasserdampf und Kohlensäure beträchtlich erweitern.

b

A

a

Fig. 4.

Ich gehe nun zu den Bestimmungsweisen der einzelnen Gasarten über. Soweit mir bis jetzt eine hinlängliche Ausmittelung und Prüfung derselben möglich war, werde ich ihre Brauchbarkeit durch Zahlen zu belegen suchen; wo solche Zahlenangaben fehlen, darf man annehmen, dass die Untersuchungen noch nicht hinlänglich weit vorgeschritten sind, um der Oeffentlichkeit übergeben werden zu können.

Zunächst handelte es sich um die Herstellung von Gasgemengen von genau bekanntem Gehalte. Hierbei wurde, da vollkommenere Einrichtungen mangelten, folgender Weg eingeschlagen:

Die Röhre A wurde in vertikaler Richtung in einen Retortenhalter gespannt und zwar so, dass der doppelt durchbohrte Hahn a nach oben, der einfache, b, nach unten zu stehen kam. Der Röhrenausläufer des letzteren tauchte bis zum Hahnschlüssel in Quecksilber, während das entgegengesetzte Ende der Messröhre mit einer Bunsen'schen Wasserluftpumpe in Verbindung stand. Sobald diese bei geöffneten Hähnen in Gang gesetzt wurde, stieg das Quecksilber in der Messröhre empor und sowie dieses die Durchbohrung des Hahnes a

erreicht hatte, die Füllung somit beendet war, wurde Hahn b geschlossen, um das weitere Nachdringen von Quecksilber zu verhindern. Dem Hahn a wurde hierauf die Stel-



Fig. 5.

lung b gegeben und der Apparat von der Luftpumpe abgenommen.

Es galt nun, das in der Röhre befindliche Quecksilber durch entsprechende Mengen derjenigen Gase zu ver-

drängen, aus denen das Gasgemisch zusammengesetzt werden sollte. Da dies unter dem herrschenden Atmosphärendrucke zu geschehen hatte und jeder Ueberdruck vermieden werden musste, so konnte die Einfüllung des Gases nicht direct aus dem Entwickelungsapparate oder Gasometer erfolgen; es wurde deshalb ein kleiner Kautschukballon wiederholt entleert, bis alle Luft beseitigt war, worauf die letzte Füllung durch einen Quetschhahn abgeschlossen und zum Versuche verwendet wurde.

Nachdem der gefüllte Ballon durch ein kurzes Stück Kautschukrohr mit dem Röhrenansatze des Hahnes a verbunden worden war, wurde der Quetschhahn geöffnet; während in Folge dessen ein Theil des Gases ausströmte, der Ballon seine Spannung verlor und die in der Längsdurchbohrung des Hahnes a befindliche Luft ausgetrieben wurde, gab man letztgenanntem Hahn die Stellung c und stellte auf diese Weise die Communication zwischen Ballon und Messröhre her. Oeffnete man nun den Hahn b, so floss Quecksilber aus und an seiner Stelle trat das im Ballon befindliche Gas, ohne dass irgend welcher Ueberdruck stattfand.

Hatte man auf solche Weise die Messröhre bis zu einem gewissen Grade mit irgend einem Gase gefüllt, so wurde der Hahn b geschlossen, worauf die Ablesung und Notirung erfolgte. Der Hahn a erhielt sodann die frühere Stellung b und es wurde ein zweiter, mit einem andern Gase gefüllter Ballon angesetzt, worauf die eben beschriebene Operation sich wiederholte, bis alles Quecksilber ausgeflossen war. Nun folgte beiderseitiger Abschluss der Messröhre und zwar erhielt hierbei der Hahn a die Stellung b, so, dass Alles zur Ausführung der nachfolgenden absorptiometrischen Bestimmung vorbereitet war. Man brachte hierauf die Messröhre in ihr Stativ zurück, wobei man ihr die gehörige, aus Fig. 1 ersichtliche Stellung gab, verband sie mit der Röhre B und bestimmte durch ein geeignetes Absorptionsmittel das eine der eingefüllten Gase. Die Differenz ergab den Gehalt am anderen.

Um sich Gasmischungen von bekanntem Gehalte in grösseren Quantitäten zu bereiten und damit ganze Analysen auszuführen, wurde ein anderer Weg eingeschlagen. Als Sperrflüssigkeit musste, in Ermangelung hinreichender Mengen Quecksilber, Wasser dienen, welches vor dem Gebrauche mit allen den Gasen gesättigt wurde, mit denen es später in Berührung kommen sollte. Es wurden zu diesen Versuchen überhaupt nur solche Gase gewählt, die minder löslich in Wasser sind und die Sättigung durch mehrstündiges Einleiten derselben herbeigeführt. Mit dem so behandelten Wasser wurde ein Gasometer vollständig angefüllt und dieses sodann wieder durch verschiedene Gasarten verdrängt. Um jeden Ueberdruck zu vermeiden, war in die untere Ausflussöffnung des Gasometers ein drehbares Rohr eingesetzt, wie dies in Fig. 6 (S. 332) angedeutet und in Mohr's Lehrbuch der Titrirmethode, II. Aufl. S. 458 näher beschrieben ist. Das durch das Gas verdrängte Wasser wurde in graduirten Cylindern aufgefangen; sein Volumen entsprach demjenigen des eingetretenen Gases. Auf solche Weise wurden nach und nach verschiedene Gase eingefüllt und da es sich hierbei um grössere Volumina, bis zu mehreren Litern, handelte, so waren wesentliche Fehler nicht zu befürchten. Bei nachheriger Ausführung der Analyse wurden die verschiedenen Apparate durch einfache Zuleitung aus dem Gasometer mit dem Gasgemenge gefüllt, ganz so, wie es im Eingange beschrieben worden ist.

Im Nachstehenden folgt nun die Beschreibung der Bestimmungsmethoden, wie sie auf die einzelnen Gase Anwendung fanden.

1. Wasserdampf.

Wie bereits erwähnt worden ist, werden alle Gase in mit Wasserdampf gesättigtem Zustande gemessen. Die Bestimmung des vorhandenen Wassers ist nicht in jedem Falle nöthig, z. B. da nicht, wo es sich nur um die Feststellung des zwischen mehreren Gasen obwaltenden Ver-

hältnisses handelt, weil deren Sättigungsvermögen für Wasserdampf gleich gross angenommen werden kann. Handelt es sich darum, den Wassergehalt eines Gasgemisches zu bestimmen, so benutzt man als Absorptionsflüssigkeit concentrirte Schwefelsäure; schon durch ein mehrmaliges Neigen des Apparates erfolgt die Austrocknung auf das Vollständigste. Bevor man auf gleiches Niveau einstellt und abliest, gönnt man der Schwefelsäure einige Minuten Zeit, damit sie gehörig zusammenfliessen kann, was bei ihrer öligen Beschaffenheit länger dauert, als bei wässerigen Flüssigkeiten.

Besitzt ein Gas, welches man der Untersuchung unterwirft, ursprünglich einen gewissen Wassergehalt, ohne damit gesättigt zu sein, so sind zwei Bestimmungen nöthig; den einen Apparat füllt man direct mit dem betreffenden Gase, ohne dabei das mit feuchter Baumwolle beschickte Röhrchen einzuschalten, einen zweiten verbindet man dagegen vor der Füllung mit diesem Rohre und vervollständigt auf solche Weise die Sättigung. Die Differenz, welche sich bei den nachherigen Messungen mit Schwefelsäurehydrat herausstellt, entspricht dem Volumen Wasserdampf, welches das Gas beim Passiren der feuchten Baumwolle aufnahm. Z. B.:

108,7 Cc. Luft, direct mit Schwefelsäure behandelt, erforderten 0,9 Cc. derselben = 0,82 Vol. p.C. H_2O.

106,8 Cc. Luft, mit Wasserdampf gesättigt, erforderten 2,3 Cc. Schwefelsäure = 2,11 Vol. p.C. H_2O.

Das behufs der Sättigung zugeführte Wasser betrug also 2,11—0,82 = 1,29 Vol. p.C.

Die Sauerstoffbestimmung in der mit Wasserdampf gesättigten Luft ergab 20,44 p.C.: folglich enthielt das ursprüngliche, ungesättigte Gas

$$100-2{,}11 : 100-0{,}82 = 20{,}44 : x$$
$$x = 20{,}70 \text{ Vol. p.C. O.}$$

Hiermit ergiebt sich, dass die untersuchte Luft aus

20,70	Vol. p.C.	Sauerstoff
78,48	„ „	Stickstoff
0,82	„ „	Wasserdampf

zusammengesetzt war.

2. Kohlensäure.

Die Bestimmung der Kohlensäure verläuft nicht allein überaus schnell, sie liefert auch Resultate, welche an Schärfe nicht das Mindeste zu wünschen übrig lassen. Als Absorptionsflüssigkeit dient eine Auflösung von Kaliumhydroxyd von mässiger Concentration. Nachstehende Zahlenangaben liefern den Beleg für die Genauigkeit der Methode:

	Angewendet	Gefunden
Kohlensäure	44,3 Cc.	44,3 Cc.
Luft	64,4 „	
	108,7 Cc.	
Kohlensäure	78,1 Cc.	78,3 Cc.
Kohlenoxyd	28,7 „	
	106,8 Cc.	
Kohlensäure	17,2 Cc.	17,2 Cc.
Wasserstoff	89,6 „	
	106,8 Cc.	

Das zu den angestellten Versuchen verwendete Kohlensäuregas war nach Bunsen's Vorschrift aus Kreide und conc. Schwefelsäure, unter Hinzufügung von wenig Wasser, entwickelt und hierauf gewaschen worden. Die Zeit, welche man zur Ausführung eines Absorptionsversuches braucht, beträgt eine Minute.

3. Stickstoff.

Die directe Bestimmung des Stickstoffgases ist bis jetzt nicht möglich gewesen, weil sich für dasselbe keine Absorptionsflüssigkeit auffinden lässt. Man hat sich deshalb damit begnügen müssen, den Stickstoffgehalt von

Gasgemengen aus der Differenz zu berechnen, was bei dem Indifferentismus dieses Körpers gegen die verschiedensten Agentien und seiner geringen Löslichkeit in Wasser recht wohl möglich ist. Die Schattenseite, welche dieses Verfahren aufweist, besteht darin, dass die Controle fehlt und der den Stickstoff repräsentirende Rest mit allen Fehlern belastet ist, welche bei einer ganzen Analyse unterlaufen können.

4. Schweflige Säure.

Das Verfahren, dessen man sich zur Bestimmung der Kohlensäure bedient, lässt sich auch in vielen Fällen anwenden, wo es sich darum handelt, den Gehalt eines Gases an schwefliger Säure auszumitteln. Nur muss man hierbei der vollständigen Abwesenheit von Kohlensäure und anderer durch alkalische Lösungen absorbirbarer Gasarten sicher sein, weil diese sonst mitbestimmt würden und der Gehalt dadurch zu hoch ausfiele. Auf gewisse Röstgase, die ohne Anwendung von Brennmaterial, z. B. in Kiln's oder Schüttöfen durch Selbstverbrennung von Kiesen erzeugt werden, wird es mit Vortheil anwendbar sein, zumal der Fehler, welcher durch den geringen Kohlensäuregehalt der die Verbrennung bewirkenden Luft entsteht, kaum in's Gewicht fallen dürfte.

Die Absorption der schwefligen Säure erfolgt eben so schnell, wie die der Kohlensäure und die Genauigkeit der erlangten Resultate ist eine vollkommen befriedigende. Mit Hülfe des in Fig. 5 abgebildeten Apparates wurden verschiedene Gemenge von Luft und schwefliger Säure hergestellt. Das dazu erforderliche reine schwefligsaure Gas erhielt ich durch Zersetzung einer concentrirten Lösung von Natriumbisulfit mit Schwefelsäure.

	Angewendet	Gefunden
Schweflige Säure	5,2 Cc.	5,3 Cc.
Luft	103,5 „	
	108,7 Cc.	

Schweflige Säure	12,0 Cc.	12,0 Cc.
Luft	96,7 „	
	108,7 Cc.	

Schweflige Säure	48,7 Cc.	49,1 Cc.
Luft	60,0 „	
	108,7 Cc.	

Sind in dem zu untersuchenden Gasgemenge ausser schwefliger Säure noch andere Gase vorhanden, die von Kalilauge aufgenommen werden, so bedient man sich als Absorptionsflüssigkeit einer Auflösung von Jod in Kaliumjodid von ohngefähr der Concentration der bei der Massanalyse gebräuchlichen Zehntel-Normallösung. Man hat jedoch hierbei zu berücksichtigen, dass diese nicht ohne Einfluss auf etwa vorhandene Kohlensäure ist, welche sie, gleich Wasser, in nicht unbeträchtlichem Maasse mechanisch löst. Dies war die Ursache, warum die Bestimmungen von schwefliger Säure, welche in kohlensäurehaltigen Gasgemengen vorgenommen wurden, anfänglich durchaus nicht auf richtige Ergebnisse führen wollten. Beim Behandeln mit Jodlösung verhielt sich ein Gemenge von schwefliger Säure und Kohlensäure folgendermassen:

21,2 Cc.	schweflige Säure
85,6 „	Kohlensäure
106,8 Cc.	

erforderten

in der ersten Minute	22,4 Cc.	Jodlösung
nach zwei Minuten	25,1 „	„
„ fünf „	27,7 „	„

Beim fortgesetzten Wenden des Apparates nahm auch die Absorption stetig zu, so dass ich zu keinem Ende gelangen konnte.

Anders gestaltete sich das Ergebniss, als ich mit einer Jodlösung zu operiren began, dnrch welche mehrere Stunden lang ein Strom von Kohlensäure geleitet worden war, so, dass man sie als mit diesem Gase gesättigt betrachten konnte. Ich erhielt jetzt:

	Angewendet	Gefunden
Schweflige Säure	18,3	18,7
Kohlensäure	88,5	
Schweflige Säure	29,2	29,6
Kohlensäure	79,5	

Diese Zahlen weisen eine für die Praxis hinlängliche Genauigkeit auf.

Beim Eindringen der Jodlösung in die mit dem schwefligsauren Gase gefüllte Messröhre wird sie sofort entfärbt und erst nach fortgesetztem Wenden macht sich ein Jodüberschuss innerhalb der Röhre bemerklich. Dieser Jodüberschuss muss unbedingt vorhanden sein, wenn die Bestimmung richtig ausfallen soll; bleibt die Flüssigkeit farblos, so ist dies ein Zeichen, dass die angewendete Jodlösung nicht hinlänglich concentrirt war und in Folge dessen ein Theil der schwefligen Säure nicht oxydirt, sondern nur mechanisch gelöst worden ist.

5. Sauerstoff.

Die volumetrische Bestimmung des Sauerstoffs in Gasgemengen erfolgt durch eine Auflösung von Pyrogallussäure[1]) in Kaliumhydroxyd, die man sich für jede Bestimmung besonders herstellt, indem man 1 bis 2 Grm. Pyrogallussäure in wenig Wasser löst und darauf ca. 100 Cc. einer ziemlich concentrirten Aetzkalilauge zusetzt. Die Absorption geht anfänglich rasch von statten, verlangsamt sich aber gegen das Ende hin, so, dass es empfehlenswerth ist, auch nach scheinbarer Beendigung derselben, die Flüssigkeit noch einige Minuten mit dem Gase in Berührung zu lassen und dabei die Röhre zuweilen zu

[1]) In neuester Zeit haben Schützenberger und Girardin an Stelle der Pyrogallussäure eine Auflösung von Natriumhyposulfit zur Bestimmung des freien Sauerstoffs empfohlen. Da mir die Details der betreffenden Abhandlung noch unbekannt sind, so beschränke ich mich auf die Bemerkung, dass das gewöhnliche käufliche unterschwefligsaure Natron sich wirkungslos gegen freien Sauerstoff verhielt.

wenden. Bevor man zur Ablesung schreiten kann, hat man das Zusammenfallen des sich bildenden braunen Schaumes abzuwarten. Der Zeitaufwand für eine Bestimmung beläuft sich auf ungefähr zehn Minuten.

Atmosphärische Luft wurde von Kohlensäure befreit, in feuchtem Zustande in die Apparate gefüllt und einerseits der Sauerstoff mit Pyrogallussäure, der Wassergehalt mit conc. Schwefelsäure gemessen. Der Feuchtigkeitsgrad der angewendeten Luft bestimmte sich zu 2,10 Vol. P.; die Absorption des Sauerstoffs führte auf folgende Zahlen:

108,7 Cc. Luft erforderten

	feuchte Luft	trockne Luft
22,6 Cc. Pyrogallussäurelösung	20,79 V. P.	21,23 V. P.
22,6 „ „	20,79 „ „	21,23 „ „
22,2 „ „	20,44 „ „	20,87 „ „

Knallgas, durch Elektrolyse dargestellt, enthielt 2,20 V. P. Wasserdampf. 106,8 Cc. erforderten:

	Knallgas, feucht	Knallgas, trocken
34,6 Cc. Pyrogallussäurelösung	32,38 V. P.	33,10 V. P.
35,0 „ „	32,77 „ „	33,50 „ „

Sind in einem sauerstoffhaltigen Gasgemenge noch irgend welche Gase vorhanden, die von alkalischen Flüssigkeiten aufgenommen werden, so gelangen diese unter dem Einfluss des pyrogallussauren Kalis selbstverständlich ebenfalls zur Absorption. Dies ist, um ein Beispiel anzuführen, der Fall bei Gegenwart von Kohlensäure. Man bestimmt unter solchen Verhältnissen in einem Apparate die vorhandene Kohlensäure für sich unter Anwendung einer Auflösung von Kaliumhydroxyd; in einem zweiten absorbirt man durch alkalische Pyrogallussäure Kohlensäure + Sauerstoff und findet den Sauerstoffgehalt durch Subtraction.

Es wurde z. B. ein Gemenge von

3 Litern atmosphärischer Luft
1 „ Kohlensäure

der Untersuchung unterworfen.

106,8 Cc. erf. 26,6 Cc. Kalilauge = 24,90 p.C. CO_2.
108,7 „ „ 43,9 „ Pyrogallussäurelösung = 40,38 „ CO_2+O.

40,38—24,90 = 15,48 V. P. Sauerstoff.

	Angewendet	Gefunden
Sauerstoff	15,75 V. P.	15,48 V. P.
Stickstoff	59,25 „ „	59,62 „ „
Kohlensäure	25,00 „ „	24,90 „ „

Auf dieselbe Weise verfährt man, wenn ein drittes Gas zugegen ist, welches von der alkalischen Lösung der Pyrogallussäure absorbirt wird. Angenommen, es sei ausser Sauerstoff, Stickstoff und Kohlensäure noch schweflige Säure vorhanden, so bestimmt man:

durch pyrogallussaures Kali	$O + CO_2 + SO_2$
„ Kalilauge	$CO_2 + SO_2$
„ Jodlösung	SO_2

Der Rest ist Stickstoff.

6. Stickstoffoxyd und salpetrige Säure.

Die volumetrische Bestimmung der niedrigeren Oxydationsstufen des Stickstoffs ist eine Sache von so beträchtlicher Wichtigkeit, dass ich es für zweckmässig halte, später ausführlicher auf dieselbe zurückzukommen, wenn mir mehr Erfahrungen darüber zu Gebote stehen. Ich beschränke mich vorläufig darauf, zu bemerken, dass das Absorptionsvermögen einer gesättigten Eisenvitriollösung für Stickoxyd ein hinlängliches zu sein scheint, um darauf die volumetrische Bestimmung dieses Körpers zu gründen, dass die erhaltenen Zahlen zur Zeit aber noch an Constanz zu wünschen übrig lassen.

Bezüglich der Bestimmung der salpetrigen Säure kann ich mittheilen, dass sich dieselbe ausführen lassen wird, wenn man sich der concentrirten Schwefelsäure als Absorptionsflüssigkeit bedient. Als eine Messröhre mit reiner salpetriger Säure, entwickelt durch Verdünnen von sog. Thurmsäure mit Wasser, gefüllt und sodann mit Schwefelsäure in Communication gesetzt wurde, stieg dieses in ziemlich kurzer Zeit bis zur völligen Erfüllung der Röhre

darin auf, ein Beweis, dass alle salpetrige Säure absorbirt wurde.

Während also mit ziemlicher Sicherheit angenommen werden kann, dass sich salpetrige Säure mit Hülfe von Schwefelsäure aus Gasgemengen entfernen lassen werde, welche gleichzeitig Stickstoffoxyd enthalten, ist es fraglich, ob sich umgekehrt dieses bei Gegenwart von salpetriger Säure durch Eisenvitriol bestimmen lässt. Denn es hat den Anschein, dass salpetrige Säure ebenfalls von Eisenvitriollösung in nicht unbeträchtlicher Menge aufgenommen wird, ob durch einfache Lösung, oder durch chemische Umsetzung, bleibt noch nachzuweisen. Wenn sich dies bewahrheiten sollte, so würde man in Fällen, wo es gilt, beide Gase neben einander zu bestimmen, die salpetrige Säure direct in dem einen Apparate messen können, während der Bestimmung des Stickoxyds durch Eisenvitriol die Entfernung der salpetrigen Säure aus dem Gasgemenge vorangehen müsste. Es liesse sich dies erreichen, indem man das zu untersuchende Gas vor dem Einfüllen in die Messröhre ein mit Schwefelsäure gefülltes Waschgefäss passiren liesse, ganz so, wie dies unten beschrieben werden soll.

7. Chlor.

Die Bestimmung des Chlors kann in den meisten Fällen durch eine mässig concentrirte Lösung von Kaliumhydroxyd erfolgen. Sie geht rasch von statten und ist zu empfehlen, wenn neben dem Chlor keine anderen durch Alkalien absorbirbaren Gase zugegen sind.

Eine Beimengung solcher Gase, insbesondere diejenige von Kohlensäure, findet aber statt, wenn man sich zur Entwickelung von Chlorgas eines kalkhaltigen Braunsteins bedient und in solchem Falle ist es nöthig, eine Flüssigkeit zur Absorption des Chlors anzuwenden, welche ohne Wirkung auf Kohlensäure ist. Eine mit Chlorwasserstoffsäure versetzte Lösung von Eisenchlorür erfüllt diesen Zweck in ganz zufriedenstellender Weise, nur darf man

nicht versäumen, dieselbe vor der Benutzung mit Kohlensäuregas zu sättigen, indem man dasselbe mehrere Stunden lang in langsamem Strome hindurchleitet. Eine Eisenchlorürlösung, die man nicht mit Kohlensäure behandelte, würde zwar aus einem Gasgemenge alles Chlor absorbiren, gleichzeitig aber auch auf die vorhandene Kohlensäure lösend wirken, wodurch das Ergebniss natürlich zu hoch ausfallen müsste.

8. Chlorwasserstoff.

Gleich Kohlensäure, schwefliger Säure u. s. f. kann man auch Chlorwasserstoff mit grosser Schärfe durch Absorption mit einer Auflösung von Kaliumhydroxyd bestimmen.

	Angewendet	Gefunden
Chlorwasserstoff	38,9 Cc.	38,7 Cc.
Luft	69,8	
	108,7	
Chlorwasserstoff	51,6 Cc.	51,6 Cc.
Luft	55,2	
	106,8	

Bei Gegenwart von Kohlensäure ist dieses Verfahren selbstverständlich nicht brauchbar und es gälte zu versuchen, ob man in solchem Falle nicht durch Anwendung von mit Kohlensäure gesättigtem Wasser zum Ziele gelangt.

9. Ammoniak.

Die Absorption des Ammoniaks lässt sich, wie ein Versuch zeigte, auf das Leichteste durch verdünnte Schwefelsäure bewerkstelligen. Quantitative Bestimmungen liegen nicht vor.

10. Schwefelwasserstoff.

Zur volumetrischen Bestimmung des Schwefelwasserstoffs in kohlensäurefreien Gasgemengen bedient man sich

ebenfalls der Lösung von Kaliumhydroxyd, welche denselben in kürzester Zeit vollständig absorbirt.

Als Schwefelwasserstoff aus Schwefeleisen entwickelt und in eine Messröhre gefüllt wurde, zeigte es sich, dass Kalilauge nur 84,4 p.C. des angewendeten Gasvolumens absorbirte. Der verbliebene Rest brannte mit farb- und geruchloser Flamme und bestand aus Wasserstoffgas. Dagegen wurde ein reines, völlig absorbirbares Schwefelwasserstoffgas durch Auflösen von grauem Schwefelantimon in Chlorwasserstoffsäure erhalten. Deshalb wurde das zu den nachfolgenden Versuchen dienende Gas auf diese Weise entwickelt und durch mehrmaliges Waschen mit Wasser von den mitgerissenen Salzsäuredämpfen befreit. Bei der Herstellung verschiedener Gasgemische von bestimmtem Gehalte an Schwefelwasserstoff benutzt man als Sperrflüssigkeit Petroleum, welches durchaus nichts von dem Gase absorbirt.

Die Messung mit Kalilauge führte auf folgende Zahlen:

	Angewendet	Gefunden
Schwefelwasserstoff	36,1 Cc.	35,4 Cc.
Luft	72,6 „	
	108,7	
Schwefelwasserstoff	79,7 Cc.	79,1 Cc.
Wasserstoff	29,0 „	
	108,7	

Die Bestimmung des Schwefelwasserstoffs in kohlensäurehaltigen Gasen bot einige Schwierigkeiten. Es kamen verschiedene Flüssigkeiten in Anwendung, welche das Schwefelwasserstoffgas auf dem Wege der Oxydation beseitigen sollten und von denen Jodlösung, Eisenchlorid, Chromsäure, Kaliumpermanganat mit Schwefelsäure genannt werden mögen, aber da Oxydationsmittel sich bekannter Maassen vorzugsweise des im Schwefelwasserstoff enthaltenen Wasserstoffs bemächtigen und den Schwefel in elementarer Form zur Abscheidung bringen, so führte dies zu Störungen, die höchst lästig waren. Besonders

hinderlich zeigte sich das Zusammenballen des abgeschiedenen Schwefels zu kleinen Kügelchen, welche sich vor die Hahnöffnung legten, diese zuweilen verstopften und bei der Reinigung der Röhre schwierig zu entfernen waren. Ich sah sich deshalb gezwungen, einen Umweg einzuschlagen, der darin bestand, dass ich die Zersetzung des Schwefelwasserstoffs ausserhalb der Messröhre zu bewerkstelligen suchte. Das zu untersuchende Gasgemenge musste vor dem Einfüllen in den Apparat eine kleine Waschflasche passiren, welche mit concentrirter und mit Kohlensäure gesättigter Jodlösung gefüllt war; in dieser fand die Oxydation des Schwefelwasserstoffs unter Schwefelabscheidung statt, während die übrigen Gase, mit ihnen die Kohlensäure, in die Messröhre einströmten. Ich bestimmte nun einerseits in dem von Schwefelwasserstoff befreiten Gase den Kohlensäuregehalt durch Kalilauge, andererseits füllte ich einen zweiten Apparat mit dem ursprünglichen Gase und absorbirte darin auf gleiche Weise Kohlensäure + Schwefelwasserstoff.

So wurden unter Anderem

1000 Cc. Luft,
460 „ Kohlensäure,
350 „ Schwefelwasserstoff

über Petroleum aufgesammelt.

108,7 Cc. dieses Gasgemenges erforderten 48,8 Cc. Kalilauge, entsprechend 44,89 V. P. $H_2S + CO_2$. Als Rest bleiben 55,11 V. P. Luft.

106,8 Cc. des vorher durch Jodlösung von seinem Gehalte an schwefliger Säure befreiten Gases erforderten dagegen 34,6 Cc. Kalilauge = 32,39 V. P. CO_2. Als Rest bleiben in diesem Falle 67,61 V. P. Luft. Eine einfache Proportion führt nun auf den indirect bestimmten Kohlensäuregehalt des ursprünglichen Gasgemenges:

$$67{,}61 \text{ V. P. Luft} : 32{,}39 \text{ V. P. } CO_2 = 55{,}11 \text{ V. P. Luft} : x \text{ V. P. } CO_2$$
$$x = 26{,}40 \text{ V. P. } CO_2.$$

Der Gehalt an $CO_2 + H_2S$ war zu 44,89 V. P. bestimmt worden; subtrahirt man hiervon die indirect ge-

fundene Kohlensäure, so ergiebt sich der Gehalt an Schwefelwasserstoff.

$$44{,}89 \text{ V. P. } CO_2 + H_2S - 26{,}40 \text{ V. P. } CO_2 = 18{,}49 \text{ V. P. } H_2S.$$

	Angewendet	Gefunden
Schwefelwasserstoff	19,34 V. P.	18,49 V. P.
Kohlensäure	25,41 „ „	26,40 „ „
Luft	55,25 „ „	55,11 „ „

Man erkennt, dass diese Methode der indirecten Bestimmung, wenn auch vielleicht nicht vollkommen zuverlässig, so doch nothdürftig brauchbar ist. Ein wesentlicher Mangel derselben besteht darin, dass sie einen dritten Factor voraussetzt, als welcher im vorstehenden Beispiele der Luftgehalt des Gasgemenges figurirt. Wenn es gilt, Gase zu untersuchen, die ausschliesslich Kohlensäure und Schwefelwasserstoff enthalten, so wird man gezwungen sein, vor der Analyse irgend ein drittes indifferentes Gas hinzuzufügen. Immerhin bietet das Verfahren die Möglichkeit einer volumetrischen Schwefelwasserstoffbestimmung und man wird sich ihrer bedienen müssen, so lange kein geeigneteres Absorptionsmittel für das gedachte Gas aufgefunden ist.

11. Kohlenoxyd.

Die Ausmittelung einer einfachen und genügend genauen Methode zur Bestimmung des Kohlenoxydgehaltes eines Gasgemenges ist eine Sache von ausserordentlicher Wichtigkeit, da nur mit ihrer Hülfe die nöthigen Fingerzeige für die richtige Leitung des Verbrennungsprocesses unter verschiedenen Verhältnissen und innerhalb der zahlreichen uns zu Gebote stehenden Heizapparate gewonnen werden können. Ich habe deshalb der Bestimmung dieses Gases besondere Aufmerksamkeit geschenkt und halte das nachbeschriebene Verfahren für hinlänglich ausgebildet, um mit Erfolg zur Verwendung zu gelangen.

Das beste Absorptionsmittel für Kohlenoxydgas ist bekannter Maassen eine Auflösung von Kupferchlorür und

einer solchen bediente ich mich auch bei meinen Versuchen mit gutem Erfolge.

Die Lösungen von Kupferchlorür in verschiedenen Chlormetallen, wie Natrium-, Kalium-, Strontium-Calciumchlorid u. s. f., eigneten sich nicht zur Bestimmung des Kohlenoxyds, weil sie dasselbe zu langsam und in ungenügendem Masse aufnehmen. Dasselbe war in noch erhöhtem Grade der Fall mit einer ammoniakalischen Lösung des Salzes. Vorzüglich geeignet war dagegen eine Auflösung von Kupferchlorür in Chlorwasserstoffsäure von gewissem nicht zu unterschreitendem Concentrationsgrade.

Das zur Herstellung dieser Lösung erforderliche Kupferchlorür wurde durch Fällung einer Kupferchloridlösung mit Zinnchlorür erhalten. Nachdem der sich rasch absetzende, weisse, krystallinische Niederschlag durch wiederholtes Aufgiessen von kaltem Wasser ausgewaschen worden war, erfolgten noch zwei Aufgüsse von starkem Alkohol und schliesslich ein solcher von Aether, worauf die Trocknung im Kohlensäurestrom bei 80—90° vorgenommen wurde. Das erhaltene weisse Salz muss in luftdicht verschlossenen Gefässen aufbewahrt werden. Es löst sich leicht und in beträchtlicher Menge in Salzsäure und wenn man in die Lösung eine vom Boden bis zum Halse der Flasche reichende Spirale von Kupferdraht stellt und die Flasche nach jeder Benutzung wieder gut verschliesst, so erhält sich jene beliebig lange unverändert. Mässig concentrirte Kupferchlorürlösungen werden und erhalten sich unter der Einwirkung der Kupferspirale vollkommen farblos, was sich bei höherer Concentration schwerer erreichen lässt.

Die Einwirkung des Kohlenoxydgases auf eine Lösung von Kupferchlorür ist eine ganz eigenthümliche und verdient genauer studirt zu werden. Obwohl beim Einleiten des Gases in die Lösung nicht die mindeste äusserliche Wandlung zu bemerken ist, zeigt sich die Flüssigkeit bei näherer Prüfung doch entschieden chemisch verändert. Dies geht hervor aus einigen auffallenden Reactionen, welche im Folgenden neben einander gestellt sind. Diesel-

ben wurden angestellt mit einer gesättigten Auflösung von Kupferchlorür in Salzsäure, welche letztere vorher mit fast ihrem gleichen Volumen Wasser verdünnt worden war. Diese Lösung war in zwei gleiche Theile getheilt und die eine Hälfte mit Kohlenoxydgas bis zur Sättigung behandelt worden, während man die andere unverändert gelassen hatte.

Auf diese beiden Lösungen übten nun verschiedene Reagentien folgende Wirkung aus:

	Kupferchlorür.	Kupferchlorür mit Kohlenoxyd gesättigt.
Wasser.	2 Cc. der Lösung, mit 20 Cc. Wasser versetzt, gab einen starken weissen Niederschlag von Cu_2Cl_2.	2 Cc. der Lösung, mit 20 Cc. Wasser versetzt, gab eine schwache, fast unmerkliche Trübung. (Gelingt mit conc. Lösungen nicht.)
Alkohol.	Keine Fällung.	Keine Fällung; die Flüssigkeit entwickelt langsam, aber continuirlich Kohlenoxydgas.
Kaliumhydroxyd.	Gelber Niederschlag sich auch bei starkem Ueberschuss des Fällungsmittels nicht verändernd.	Anfänglich gelber Niederschlag, bei Ueberschuss des Fällungsmittels unter starker Kohlenoxydentwicklung schwarz werdend. Giesst man die Lösung des Kupfersalzes in überschüssige Kalilauge, so entsteht sofort der schwarze Niederschlag unter heftigem Aufschäumen, verursacht durch die Entwicklung von Kohlenoxyd.
Ammoniak.	Farblose, sich rasch bläuende Flüssigkeit. Versetzt man dieselbe mit Kalilauge, so scheidet sich gelbes Cu_2O ab, welches seine Farbe auch bei starkem Ueberschuss des Fällungsmittels beibehält.	Farblose sich rasch bläuende Lösung. Partielles Entweichen des Kohlenoxyds. Kalilauge scheidet aus der Flüssigkeit unter Kohlenoxydentbindung einen tiefdunklen Niederschlag ab.

Dieses auffallend verschiedene Verhalten deutet auf die Existenz einer Verbindung von Kupferchlorür mit Kohlen-

oxyd. Ich habe nicht versucht, dieselbe zu isoliren,[1]) wohl aber war ich bemüht, den dunkelfarbigen, bei auffallendem Sonnenlicht in's Kupferrothe spielenden Niederschlag rein darzustellen, welchen man am besten erhält, indem man Kohlenoxyd in eine ammoniakalische Lösung von Kupferchlorid einleitet und diese nach erfolgter Sättigung mit überschüssiger Kalilauge versetzt. Mit ammoniakalischem Wasser, welches alles Oxyd löst, das durch etwaigen Luftzutritt entstanden war, lässt sich der Niederschlag auswaschen, beim Trocknen aber scheint er eine Veränderung zu erleiden, selbst wenn man während derselben auf die vollkommene Abhaltung von Sauerstoff bedacht ist. Deshalb unterliess ich es, eine Analyse vorzunehmen. Vielleicht ist der Niederschlag eine Verbindung von Kupferoxydul mit Kohlenoxyd; oder sollte er aus einer niedrigeren Oxydationsstufe des Kupfers bestehen, vielleicht das Quadrantoxyd derselben sein? Wäre es ferner nicht möglich, dass der von Berthelot beobachtete Zusammentritt des Kohlenoxyds mit Kaliumhydroxyd unter dem Einflusse eines leicht reducirbaren Metalloxyds schon in verhältnissmässig dünnen wässrigen Lösungen vor sich ginge, dass sich Ameisensäure bildete, die im Entstehungsmomente auf das ebenfalls im Status nascens befindliche Kupferoxydul einwirkte und mit diesem zusammen Kohlensäure, Wasser und metallisches Kupfer bildete? Der Vorgang wäre dann

$$CO + KOH = HCO\ OK$$

und

$$HCOOH + Cu_2O = CO_2 + H_2O + Cu_2$$

Dieser Auffassung zufolge müsste der erwähnte Niederschlag metallisches Kupfer, das sich entwickelnde Gas Kohlensäure sein.[2])

---

[1]) Berthelot hat bekanntlich eine Verbindung von CO mit Cu_2Cl_2 in Krystallen erhalten; der gedachten Reactionen hat er jedoch meines Wissens nicht Erwähnung gethan.

[2]) Aus einer mit Ameisensäure versetzten Lösung von Kupferchlorür scheidet Kaliumhydroxyd gewöhnliches gelbes Kupferoxydul ab, ohne dass sich dabei Gasentwicklung bemerklich macht.

Da diese beiläufig beobachteten Erscheinungen für mich nur nebensächliches Interesse hatten, so nehme ich für's Erste von ihrer Verfolgung Abstand und erwähne nur noch, dass ich mich vergeblich bemühte, das der Chlorverbindung entsprechende Jodür durch Versetzen einer mit Kohlenoxyd gesättigten Kupferchlorürlösung mit Kaliumjodid zu erhalten.

Eine für die volumetrische Bestimmung des Kohlenoxyds geeignete Lösung stellt man sich dar durch Sättigen von Salzsäure von 1,11 spec. Gewicht mit Kupferchlorür. Die dunkelbraune Flüssigkeit nimmt dieses Gas mit grosser Begierde auf und obwohl die angewendete Salzsäure eine beträchtliche Concentration besitzt, so hat man doch ein Aushauchen von Chlorwasserstoffdämpfen nicht mehr von ihr zu befürchten. Eine schwächere Salzsäure anzuwenden, ist nach meinen Erfahrungen nicht rathsam, weil dann die Absorptionsfähigkeit der Kupferlösung leicht zu sehr vermindert wird.

Das zu den Versuchen erforderliche Kohlenoxydgas wurde nach Fownes' Methode durch Erhitzen von Ferrocyankalium mit Schwefelsäure dargestellt. Um seiner Reinheit sicher zu sein, unterwarf ich es zunächst der Absorption durch Kupferchlorürlösung, worauf es durch Erhitzung dieser wieder entbunden und im Gasometer aufgesammelt wurde, nachdem es eine mit conc. Aetzkalilauge gefüllte Waschflasche passirt hatte. Es erwies sich hierauf als frei von jeder Beimengung und als ich eine Messröhre damit füllte und die Absorption einleitete, stieg die Kupferchlorürlösung in kurzer Zeit bis zu völliger Ausfüllung in der Röhre empor.

Die Bestimmung des Kohlenoxyds in Gasgemengen, deren übrige Bestandtheile weder chemisch noch mechanisch auf die Kupferlösung wirken, hat keine Schwierigkeiten und liefert in kürzester Zeit zuverlässige Resultate. So wurde in verschiedenen Mischungen von Kohlenoxyd und Wasserstoff Folgendes gefunden:

	Angewendet.	Gefunden.
Kohlenoxyd	17,8 Cc.	17,8 Cc.
Wasserstoff	89,0 „	
	106,8 Cc.	
Kohlenoxyd	26,1 Cc.	26,0 Cc.
Wasserstoff	80,7 „	
	106,8 Cc.	
Kohlenoxyd	11,4 Cc.	11,5 Cc.
Wasserstoff	97,3 „	
	108,7 Cc.	

Nicht so leicht lässt sich die Bestimmung ausführen, wenn neben Kohlenoxyd andere absorbirbare Gasarten zugegen sind. Dem Fehler, welcher durch die Löslichkeit der etwa vorhandenen Kohlensäure entsteht, kann man, wie in den früheren Fällen, begegnen, indem man die Kupferchlorürlösung ein für allemal mit Kohlensäuregas sättigt; dagegen macht sich die Gegenwart von Sauerstoff in sehr störender Weise bemerkbar.

24,3 Cc.	Kohlenoxyd
84,4 „	Luft
108,7 Cc.	

wurden mit Kupferchlorür behandelt. Die Messröhre füllte sich rasch bis 26 Cc.; bei jedem neuen Wenden des Apparates schritt die Absorption fort und hörte selbst dann noch nicht auf, als die Flüssigkeit schon auf 35 Cc. gestiegen war.

Die Kupferchlorürlösung ist also sehr geneigt, sich zu oxydiren und deshalb war ich gezwungen, den Sauerstoffgehalt eines Gasgemenges vor der Bestimmung des Kohlenoxyds zu entfernen. Dies geschah auf die Weise, dass ich das betreffende Gas vor dem Einfüllen in die Messröhre durch einen Kaliapparat gehen liess, welcher mit einer Lösung von Pyrogallussäure in Kalilauge gefüllt war, in welchem Sauerstoff, Kohlensäure u. s. w. zurückgehalten wurden, während nur die nicht absorbirbaren Gase, wie Kohlenoxyd, Wasserstoff, Stickstoff, in die Mess-

röhre übertraten. Das Arrangement des Apparates ist aus Fig. 6 ersichtlich.

In dem so behandelten Gase konnte nun der Kohlenoxydgehalt mittelst Knpferchlorür gemessen werden, während sein Gehalt an Sauerstoff, Kohlensäure u. s. f. unter Anwendung des ursprünglichen Gasgemenges in besonderen



Fig. 6.

Apparaten ausgemittelt wurde. Ein Beispiel möge dies erläutern. Es wurden gemischt:

2295 Cc. Luft
1245 „ Kohlensäure
735 „ Kohlenoxyd.

106,8 Cc. des Gemenges erforderten 31,9 Cc. Kalilauge, entsprechend **29,86 V. P. CO_2.** 108,7 Cc. erforderten

44,8 Cc. pyrogallussaures Kali = 41,21 V. P. CO_2 + O.
41,21 — 29,86 = **11,35 V. P. O.**

106,8 Cc. des vorher mit pyrogallussaurem Kali behandelten Gases erforderten 30,5 Cc. Kupferchlorür = 28,56 V. P. CO.

In obigem Gasgemenge wurden also durch directe Bestimmung

29,86 V. P.	Kohlensäure
11,35 „	Sauerstoff
41,21 V. P.	

gefunden. Der Rest, 100 — 41,21 = 58,79 V. P., bestand aus Kohlenoxyd und Stickstoff. In 100 Vol. dieses Gasgemenges wurden durch directe Bestimmung 28,56 V. P. CO gefunden, somit enthalten 58,79 Vol. **16,79 V. P. CO.** Als Rest verbleiben **42,00 V. P. N.**

	Angewendet	Gefunden
Sauerstoff	11,27 V. P.	11,35 V. P.
Stickstoff	42,42 „	42,00 „
Kohlensäure	29,12 „	29,86 „
Kohlenoxyd	17,19 „	16,79 „
	100,00 V. P.	100,00 V. P.

Hiermit möge dieses mein erstes Referat über die Ausführung technisch chemischer Gasuntersuchungen geschlossen werden. Bei der Neuheit des Verfahrens und der Fülle des Stoffes konnte dasselbe kaum in mehr als einem skizzenhaften Entwurf bestehen und es bleibt mir nun noch übrig, dem Wunsche Ausdruck zu geben, dass an dem eigentlichen Ausbau der Methode recht Viele thatkräftig mitwirken möchten. Ich war bestrebt, der Maassanalyse, welche in kurzer Zeit so vollkommene Ausbildung erfuhr und die der chemischen Technik so vielen Nutzen gebracht hat, einen ferneren, hoffentlich nicht minder entwicklungsfähigen Zweig anzufügen, sie auch auf Gase anwendbar zu machen und deshalb könnte man wohl auch füglich den benutzten Apparat die Gasbürette, die vorgeschlagene Methode aber die Gas-Titrirmethode nennen.

Ueber Dextrin;

von

C. Barfoed.

Ob Dextrin in Berührung mit Wasser und Hefe allein die weingeistige Gährung zu erleiden im Stande sei, ist eine Frage, die man bis jetzt mit Nein hat beantworten müssen. Wohl führen Biot und Persoz, die es durch Erwärmung von Stärke mit verdünnter Schwefelsäure und Fällung der Lösung mit Weingeist darstellten, an, dass es die genannte Eigenschaft besitze[1]); allein ohne auf andere, hier gleichgültige Producte der Stärke Rücksicht zu nehmen, so hat das von ihnen angewandte Dextrin gewiss auch etwas Zucker erhalten. Denn durch die weitere Einwirkung der Säure bildet sich leicht etwas davon, und durch eine einmalige Fällung mit Weingeist — und man sieht nicht, ob die Reinigung weiter getrieben ist — lassen Zucker und Dextrin sich nicht trennen. Payen, dessen Untersuchungen über die Stärke auch das Dextrin umfassen, giebt an, dass man das durch Weingeist gefällte Dextrin aufs Neue in Wasser lösen, wiederum mit Weingeist fällen und diese Behandlung bis zehnmal wiederholen müsse, um allen Zucker zu entfernen.[2]) In seiner und Persoz's gemeinschaftlicher Arbeit führt er auch kurz nach Biot an, dass Dextrin durch Behandlung mit Wasser und Hefe keinen Weingeist bilde.[3]) Ein Jahr später gelangt auch Guérin-Varry zu diesem Resultate.[4])

Stehen aber die Angaben Payen's und Guérin's auch heut zu Tage in Bezug auf das ungemischte Dextrin unwidersprochen, so haben doch Erfahrungen in der Branntweinbrennerei und in der Bierbrauerei gezeigt, dass Dextrin, welches in einer mit Malz bereiteten Maische

[1]) Ann. ch. phys. 1833, **53**, 83.
[2]) Ann. ch. phys. 1836, **61**, 372.
[3]) Ann. ch. phys. 1834, **56**, 361.
[4]) Ann. ch. phys. 1835, **60**, 69.

enthalten ist, bei der Gährung dieser auch seinerseits Weingeist bilden müsse, denn von diesem entsteht mehr, als dem vom Anfange vorhandenen Zucker entspricht, und der Ueberschuss kann keiner anderen Quelle als dem Dextrin zugeschrieben werden.[1]) Schwarzer, der vor Kurzem das Verhalten der Stärke gegen Diastase einer umfassenden Untersuchung unterworfen, und dabei u. A. die bekannte Aussage Musculus's über ihre vollständige Umwandlung in Zucker bestätigt hat, sucht die Bildung der grösseren Menge Weingeist in einer solchen Maische auf die Weise zu erklären, dass, wenn es auch ausgemacht ist, dass die im Ueberschusse anwesende Diastase das Dextrin nur bis zu einer gewissen Grenze in Zucker umzubilden vermag, sie doch im Stande sei, das während der Gährung gestörte Verhältniss zwischen diesen beiden Stoffen, in welchem sie einander so zu sagen das Gleichgewicht hielten, herzustellen, also eine neue Menge Dextrin in Zucker umzubilden u. s. w.[2]) Auch Liebig hat sich unlängst über diesen Gegenstand geäussert und sich dahin ausgesprochen, dass die Umbildung des Dextrins in der gährenden Maische der Bewegung zugeschrieben werden müsse, in welcher die Atome des Zuckers durch die Hefe versetzt werden.[3]) Aber es ist also doch nur unter Einwirkung oder Mitwirkung etwas Anderes als gerade Wasser und Hefe allein, dass das Dextrin angenommen wird, Weingeist bilden zu können. Aus dem, was ich in dem Folgenden mittheilen werde, wird indessen hervorgehen, dass das Dextrin wirklich selbst gähren kann, und dass also die Angaben Payen's und Guérin's einer Berichtigung bedürfen.

Dass Hefe nicht unwirksam auf Dextrin ist, sondern es in den Stand setzt Kohlensäure zu entwickeln, habe ich zum ersten Male bei einem Versuche wie der, durch wel-

---

[1]) Siehe z. B. Liebig: Ueber die Gährung u. s. w. Dies Journal 1870, **109**, 322.

[2]) Dies Journal 1870, **109**, 228.

[3]) Dies Journal 1870, **109**, 322.

chen man in der Analyse zweckmässig die Gährungsfähigkeit des Zuckers prüft, wenn nur eine geringe Stoffmenge vorliegt, beobachtet. Ich füllte nämlich ein gewöhnliches Reagensglas zu $^3/_4$ mit Quecksilber, und den übrigen Theil desselben mit einer wässerigen Dextrinlösung, die mit einer passenden Menge ausgewaschener Hefe[1]) angerührt war, stellte es umgekehrt in eine Schale mit Quecksilber und brachte in derselben Schale zur Controle ein anderes ähnliches Glas an, in welchem nur Wasser und Hefe in demselben Verhältnisse wie in dem ersten sich über dem Quecksilber befanden. Die Schale stand auf einem kleinen Sandbade, durch dessen Erwärmung die Gläser mit Inhalt eine Wärme von ungefähr 25° erhielten. Es dauerte nicht länger als etwa eine halbe Stunde, ehe sich deutliche Luftperlen in der Dextrinmischung zeigten, und während des weiteren Stehens füllte sich das Glas mit einer Luft, die sich nachher durch besondere Prüfung als Kohlensäure erwies. Da die Mischung in dem Controlglase sich ganz ruhig verhielt, so konnte die entwickelte Kohlensäure nur dem Dextrin zugeschrieben werden.

Es war indessen klar, dass dieser Versuch Nichts bewiese, wenn das angewandte Dextrin Zucker enthielte. Wohl hatte ich es durch so oft wiederholte Lösung in Wasser und Fällung mit Weingeist gereinigt, dass ich meinte, es wäre rein; allein Gewissheit dafür hatte ich nicht und konnte ich mir auch damals nicht verschaffen. Mit den bestimmten Erklärungen Payen's und Guérin's vor Auge — eine Beschreibung ihrer Gährungsversuche haben sie nicht mitgetheilt — müsste ich darum bis auf Weiteres annehmen, dass es mir nicht gelungen war, den Zucker

---

[1]) Da die Hefe, wie sie in dem Handel geht, leicht ziemlich unrein sein und durch Stehen mit Wasser allein eine deutliche Kohlensäureentwickelung geben kann (siehe auch hierüber Liebig's oben citirte Abhandlung), so habe ich sie überall bei dieser Arbeit ausgewaschen, zuerst durch Anrühren mit Wasser und Abgiessen, dann auf einem Filter mit Hülfe der Wasserluftpumpe. Da sie auch in solchem Zustande sehr schnell eine saure Reaction an der Luft annimmt, so habe ich sie jedesmal gleich nach dem Auswaschen benutzt.

vollständig zu entfernen. Ich setzte darum die Reinigung fort, bis ich im Ganzen 12 Fällungen mit Weingeist angewandt hatte. Bei einem neuen Versuche mit Hefe u. s. w. war der Ausfall aber derselbe wie vorher. War nun auch dieses Dextrin zuckerhaltig? Payen giebt an, dass es nach mindestens 10 solchen Behandlungen rein sein wird, aber er giebt leider kein Mittel an, wodurch man sich vergewissern kann, ob es wirklich rein ist. Aus der neueren Zeit liegen, wie bekannt, mehrere Reactionen für Traubenzucker vor, aber unter ihnen allen ist keine einzige, die eine geringe Menge desselben neben Dextrin mit Sicherkeit anzeigen kann.

Es kam also darauf an, ein Reagens zu finden, welches dazu im Stande war, und zuletzt gelang es mir auch. Das Mittel ist eine Auflösung von essigsaurem Kupferoxyd, entweder allein oder, was besser ist, mit einem Zusatz von wenig freier Essigsäure. Nämlich:

a. Mit einer Auflösung von neutralem essigsaurem Kupferoxyd giebt eine Auflösung von Traubenzucker durch Stehen bei gewöhnlicher Temperatur einen rothen Niederschlag von reducirtem Kupferoxydul. — Eine Auflösung von Dextrin hält sich dagegen mehrere Tage klar und unverändert bei gewöhnlicher Temperatur. Beim Kochen tritt einige Reduction ein; Erwärmung darf daher nicht Statt finden.

b. Mit einer Auflösung von neutralem essigsauren Kupferoxyd, die mit ein wenig freier Essigsäure versetzt ist, giebt eine Auflösung von Traubenzucker nach kurzem Kochen und darauf folgendem Stehen ebenfalls einen rothen Niederschlag, während Dextrin keine Reduction hervorbringt.

Die Kupferlösung, die hierzu benutzt werden soll, darf indessen nicht zu viel Essigsäure enthalten; denn in solchem Falle wird sie auch nicht durch Traubenzucker reducirt. Sie wird darum am besten vorher nach folgender Vorschrift bereitet: 1 Theil krystallisirtes, neutrales, essigsaures Kupferoxyd wird in 15 Theilen Wasser gelöst, und 200 Cc. dieser Lösung mit 5 Cc. Essigsäure (mit

38 p.C. wasserfreier Säure) versetzt. Die Lösung enthält also ungefähr 1 p.C. freie Säure.

Auf diese beiden Weisen, und zwar am leichtesten auf die letztgenannte (b), kann nun eine geringe Menge Traubenzucker neben Dextrin nachgewiesen werden. In Bezug auf die Ausführung des Versuchs habe ich nur hinzuzufügen, dass man nicht mehr als ein Paar Stunden abwarten soll, ohne nachzusehen, ob die Mischung einen Niederschlag abgesetzt habe, was man am besten bemerkt, wenn man die Flüssigkeit vorsichtig abgiesst; denn durch längeres Stehen unter Zutritt der Luft kann ein schwacher Niederschlag sich wieder oxydiren und in der freien Säure auflösen. Was die Feinheit der Reaction betrifft, so fand ich: dass eine Lösung von 0,08 Grm. Dextrin und 0,0008 Grm. Traubenzucker in 20 Mal soviel Wasser durch Kochen und 15 Minuten langes Stehen Reduction gab; — dass die Reduction noch leichter in einer Lösung von 0,05 Grm. Dextrin und 0,00025 Grm. Traubenzucker in nur 8 Mal soviel Wasser eintrat; — und endlich, dass eine Lösung von 0,1 Grm. Dextrin und 0,0001 Grm. Traubenzucker in 5 Mal soviel Wasser eine freilich schwache, aber doch ganz deutliche Reaction nach Erwärmung und Stehen in einer Stunde gab. Bei der ersten Concentration liess sich also 1 p.C., bei der zweiten $^1/_2$ p.C., und bei der dritten $^1/_{10}$ p.C. Traubenzucker in dem Dextrin nachweisen, wenn der Versuch mit ungefähr 8, 5 und 10 Centigrm. Substanz angestellt wurde.

Vermittelst dieses Reagens konnte ich also die Reinigung des rohen Dextrins leicht verfolgen, und da die Behandlung mit Wasser und Weingeist über den Punkt hinaus, wo die Zuckerreaction aufhörte, fortgesetzt wurde, so kann das in dem Folgenden von mir angewandte Dextrin als rein angesehen werden.

Das rohe Dextrin, welches ich der Reinigung unterwarf, war theils gewöhnliches, auf trockenem Wege bereitetes Handelsdextrin, welches mit kaltem Wasser macerirt wurde, (nach Absetzen wurde filtrirt, mit Weingeist gefällt, wieder gelöst u. s. w. und das zwölf Mal wiederholt) theils im Laboratorium aus Stärke und Malz auf gewöhnliche Weise

dargestelltes Dextrin, welches nicht nur durch Weingeist, sondern auch durch Fällung mit essigsaurem Bleioxyd gereinigt wurde, um dadurch nämlich eine geringe Menge, vom Malze herrührende Schwefelsäure und Phosphorsäure, von welchen die letztere dazu Veranlassung gab, dass die sonst reine Dextrinlösung durch Zusatz von dem essigsauren Kupferoxyd etwas trübe wurde, zu beseitigen. Nach Filtration von dem Bleiniederschlage wurde die Lösung mit Schwefelwasserstoff gefällt, wieder filtrirt und weiter mit Weingeist behandelt.

Von den Gährungsversuchen, die ich mit auf solche Weise gereinigtem Dextrin angestellt habe, werde ich ein paar mit ihren Einzelheiten hier mittheilen. Bei den Versuchen I und II ist aus Handelsdextrin dargestelltes Dextrin, bei III und IV aus Stärke und Malz bereitetes Dextrin angewandt.

I. In einem Probeglase wurde auf die oben besprochene Art eine Lösung von 0,5 Grm. Dextrin in 5 Cc. Wasser, welches mit 0,75 Grm. frisch ausgewaschener, teigartiger Hefe durchmengt war, über Quecksilber gebracht. Durch Erwärmung bis zu ungefähr 25° trat im Laufe einer halben Stunde die Gasentwickelung ein, und darauf wurde das Ganze bei der Temperatur des Laboratoriums (ungefähr 20°; der Versuch ist nämlich von dem Vorsommer 1870) sich selbst überlassen. Die Gährung schritt alsdann langsam, aber ruhig, vorwärts, und nach Verlauf von 28 Stunden enthielt das Glas 20 Cc. Gas. Dasselbe wurde bis auf eine Spur (atmosphärische Luft von den Glaswandungen) von Natron absorbirt. Im Controlglase, welches in derselben Schale stand und dieselbe Menge Wasser und Hefe enthielt, war bei dem Schlusse der Versuche nur eine Luftperle von der Grösse eines Stecknadelkopfs zu bemerken.

Unter der Voraussetzung, dass bei der Gährung des Dextrins, wie bei der des Zuckers, ein Drittel von dem Kohlenstoff des Körpers als Kohlensäure entwickelt werde, entsprechen die hier entwickelten 20 Cc. Kohlensäure ungefähr 0,065 Grm. Dextrin, — von der angewandten

Menge Dextrin haben demnach ungefähr 13 p.C. die Gährung erlitten.

II. Eine Auflösung von 6 Grm. Dextrin in 60 Grm. Wasser wurde mit 5 Grm. frisch ausgewaschener teigartiger Hefe gemischt und in einer mit einem Gasleitungsrohr versehenen Flasche an einem Orte über dem Dampfapparate, wo die Temperatur während des Tages sich unverändert hielt, und in der Nacht nicht bis unter 18° fiel, hingestellt. Durch besondere Prüfung zeigte der Inhalt der Flasche am Tage 26°. Neben dieser Flasche stand zu Controle eine andere ähnliche, welche dieselbe Menge Wasser und Hefe enthielt. Die Leitungsröhren waren an beiden durch Wasser in einem kleinen Becherglase abgesperrt. Die Mischungen verhielten sich hier wie oben; die dextrinhaltende kam recht bald in deutliche Gährung und entwickelte während des ganzen Versuches von Zeit zu Zeit kleine Gasblasen durch das Leitungsrohr, während die dextrinfreie sich im Gegentheil ganz ruhig verhielt und nicht das geringste Zeichen einer Gasentwickelung gab. Die Mischungen wurden bisweilen umgeschüttelt. Nach fünf Tagen schloss ich den Versuch, obgleich die Gährung unverändert erschien. Ich filtrirte die Mischung, neutralisirte die Flüssigkeit, die ganz schwach sauer war, mit ein wenig kohlensaurem Natron, und destillirte sie alsdann, erst für sich, darauf über Chlorcalcium. Auf diese Weise bekam ich ein Destillat in genügender Menge und von genügender Stärke, um es auf Weingeist prüfen zu können. Es brannte mit rein blauer Flamme und bildete nach bekanntem Verfahren Aether, xanthogensaures Kupferoxydul und Jodoform. — Ein Theil des Filtrats, welches beiseite gesetzt war, zeigte sich durch Prüfung mit essigsaurem Kupferoxyd frei von Zucker; mit Weingeist gab es einen Niederschlag von Dextrin. Andere Stoffe als eine Spur von einer flüchtigen Säure (Essigsäure?) habe ich nicht darin nachweisen können.

III. In einem Probeglase wurde eine Lösung von 0,5 Grm. Dextrin in 5 Cc. Wasser und 0,75 Grm. frisch

ausgewaschener teigartiger Hefe wie oben über Quecksilber zusammengebracht u. s. w. Während der zwei ersten Stunden wurde die Mischung von Zeit zu Zeit so weit erwärmt, dass sie ungefähr 25° bekam und darauf bei der Temperatur des Laboratoriums, die am Tage bis auf 18° stieg, in der Nacht aber bis zu 8° fiel (der Versuch ist vom Frühjahr 1871) sich selbst überlassen. Die Gasentwickelung schritt langsam, aber ziemlich gleichmässig vorwärts (des Nachts etwas langsamer als am Tage), und es dauerte 14 Tage, ehe alles Quecksilber und Flüssigkeit durch die Luft aus dem Glase herausgetrieben war. Die Gasmenge betrug alsdann 40 Cc. und wurde bis auf eine kleine Perle von Kali absorbirt. In dem Controlglase, welches in derselben Schale stand und nur Wasser und Hefe enthielt, war gar kein Gas in all dieser Zeit entwickelt.

Nach der Menge der gebildeten Kohlensäure zu urtheilen, haben ungefähr 26 p.C. von dem angewandten Dextrin die Gährung erlitten (vergl. I).

IV. Eine Lösung von 5,5 Grm. Dextrin in 55 Cc. Wasser mit Zusatz von 5 Grm. wie oben behandelter Hefe wurde in einer Flasche mit Leitungsrohr bei derselben Temperatur und in derselben Zeit wie beim Versuche II hingestellt. Das Resultat war sowohl in Bezug auf diese Mischung wie auf den Inhalt der Controlflasche durchgehends wie dort, und die Prüfungen auf den dargestellten Weingeist ebenso entscheidend. — Auch hier wurde kein Zucker in dem Reste von der Gährung gefunden.

Das Vorstehende zeigt:

1) Dass die Reinheit des Dextrins in Bezug auf Traubenzucker durch essigsaures Kupferoxyd geprüft werden kann.
2) Dass eine Auflösung von reinem Dextrin unter Einwirkung von Hefe allein in die weingeistige Gährung übergehen kann. Die Gährung schreitet langsam vorwärts, viel langsamer als bei Zucker. Sie ist bei einer niederen Lufttemperatur langsamer als bei einer höheren, kann aber übrigens sehr lange dauern.

3) Das bei der Gährung entwickelte Gas besteht nur aus Kohlensäure. Andere Gährungsproducte als Kohlensäure und Weingeist treten nicht in kenntlicher Menge auf.

4) Eine Umwandlung des Dextrins in Traubenzucker lässt sich in der gährenden Mischung nicht nachweisen. Die Bestandtheile des Dextrins und des Wassers müssen sich darum gleichzeitig umsetzen.

Noch muss ich hinzufügen, dass das essigsaure Kupferoxyd sich mit Vortheil zur Nachweisung des Traubenzuckers, nicht nur neben Rohrzucker, was wie bekannt auf viele andere Weisen geschehen kann, sondern auch neben Milchzucker, anwenden lässt. Diese beiden Zuckerarten verhalten sich nämlich sowohl gegen das neutrale, wie gegen das mit etwas freier Säure (s. oben) versetzte Salz wie Dextrin. Die Milchzuckerlösung darf jedoch nicht sehr stark sein, denn in solchem Falle kann sie die saure Lösung durch Kochen und Stehen reduciren. Dass Gummi keine Reduction hervorbringt, braucht hiernach kaum bemerkt zu werden. — Bei Untersuchungen solcher Mischungen gewährt das genannte Reagens darum vorzüglichen Dienst.

Kopenhagen, November 1872.

Ueber Salpetersäureanhydrit und ein neues Hydrat der Salpetersäure;

von

Rudolph Weber.

(Aus Pogg. Ann. **147**, 113.)

Es ist bisher nicht geglückt, das Anhydrit der Salpetersäure, welches bekanntlich zuerst Deville durch Einwirkung von Chlor auf trocknes Silbernitrat darstellte und

welches vor einigen Jahren Odet und Vignon[1]) durch Reaction von Chlorsalpetersäure auf salpetersaure Metallsalze erhielten, durch Einwirkung Wasser entziehender Agentien aus dem Salpetersäurehydrate abzuscheiden, also dem Säurehydrate das Wasser zu entziehen. Bei den in dieser Absicht angestellten Versuchen wurde stets eine Zersetzung der Salpetersänre in Sauerstoff und Untersalpetersäure beobachtet, woraus bekanntlich früher geschlossen wurde, es könne die Salpetersäure ohne Hydratwasser nicht bestehen.

Die Anzahl der Mittel, auf welche bei diesen Versuchen Bedacht genommen werden kann, ist beschränkt, denn einerseits weisen alle bisher beobachteten Erscheinungen auf eine sehr intensive Affinität zwischen dem Anhydrite und dem Wasser, welche überwunden werden muss, hin, andererseits darf das betreffende Agens mit dem abgeschiedenen Anhydrite sich nicht vereinigen.

Es ist bisher namentlich die Einwirkung der Schwefelsäure und der Phosphorsäure auf Salpetersäure untersucht worden; auch wurden, jedoch ohne den beabsichtigten Erfolg zu erzielen, Versuche über die Reaction der Salpetersäure auf Wasser zersetzende, resp. Wasser bindende Chloride angestellt.

Die Angaben bezüglich des Verhaltens der Schwefelsäure zur Salpetersäure weichen erheblich von einander ab. Einerseits wird behauptet, die concentrirte Schwefelsäure entziehe zwar der Salpetersäure ihr Hydratwasser, aber es finde dabei zugleich eine Zersetzung der letzteren unter Entwickelung von Sauerstoff statt; andererseits wird die Destillation schwächerer Salpetersäure mit einem grösseren Volumen concentrirter Schwefelsäure als eine Methode zur Bereitung der möglichst concentrirten Salpetersäure empfohlen.

Wie Kopp[2]) anführt, hat bereits G. F. Rouelle durch Destillation von Salpetersäure mit Schwefelsäure concen-

---

[1]) Compt. rend. **69**, 1142.

[2]) Kopp, Geschichte der Chemie. **3**, 228.

trirte Salpetersäure bereitet. Gay-Lussac[1]) (1816) hat auf diese Weise eine Salpetersäure mit dem Minimum des Wassergehaltes von der Dichte 1,510 erzielt. Thenard[2]) (1821) dagegen behauptet, es erfolge bei der Destillation des gedachten Säuregemisches unter Sauerstoffentwickelung eine Zersetzung der Salpetersäure und schliesst aus dieser Beobachtung, die Schwefelsäure entziehe zwar der Salpetersäure das Hydratwasser, aber diese Säure könne im isolirten Zustande nicht bestehen, sie zerfalle, sobald sie von dem Hydratwasser getrennt werde. Die Beobachtungen von Pelouze[3]) dagegen bestätigen Gay-Lussac's Angaben. Er erhielt bei der Destillation eines Gemisches von Salpetersäure mit der fünffachen Menge Schwefelsäure eine Salpetersäure von 1,52 spec. Gewicht und diese Säure konnte ohne Veränderung ihrer Dichte mit Schwefelsäure destillirt werden. Er schliesst hieraus, dass Schwefelsäurehydrat und concentrirte monohydratische Salpetersäure keine Reaction auf einander ausüben.

Ich habe Versuche über die Einwirkung der Schwefelsäure auf concentrirteste Salpetersäure in der Absicht angestellt, um einerseits zu ermitteln, ob es möglich ist, dem Salpetersäurehydrate durch Schwefelsäure Wasser zu entziehen und Anhydrit abzuscheiden, und um andererseits die Bedingungen zu ermitteln, unter welchen eine so durchgreifende Zersetzung der Salpetersäure, wie Thenard sie beschrieben, stattfindet.

Hierbei ergab sich, dass die Reaction der englischen concentrirtesten Säure eine wesentlich andere als die des rauchenden Vitriolöls ist. Bei zweimal wiederholter, sorgfältig geleiteter Destillation eines Gemisches von stärkster, möglichst wenig gefärbter Salpetersäure mit der vierfachen Menge rectificirter englischer Schwefelsäure resultirte ein solches Quantum stärkster Salpetersäure von 1,514 spec. Gewicht, dass nicht angenommen werden kann, es wirke

---

[1]) Ann. ch. phys. 1, 396.

[2]) Traité de Chim. 1, 675 (von 1821).

[3]) Ann. ch. phys. [2] 2, 51.

diese Schwefelsäure in erheblichem Maasse auf die Zersetzung der Salpetersäure hin.

Anders verhält es sich mit dem rauchenden Vitriolöle. Beim Vermischen stärkster, wenig gelb gefärbter Salpetersäure mit der vierfachen Menge Vitriolöl trat eine Erwärmung um etwa 50° ein. Das Gemisch entwickelte bei stärkerem Erhitzen lebhaft Sauerstoff und nitreuse Dämpfe, und es ging erst bei hoher Temperatur ein durch Wasser unter Wärmeentwickelung und Ausstossung braun gefärbter Dünste sich zersetzendes Destillat über, welches wie die Verbindung der salpetrigen Säure mit Schwefelsäure sich verhielt.

Diese Reaction findet ihre Erklärung in dem Verhalten der Salpetersäure zu dem in dem Vitriolöl enthaltenen Anhydrite. Dasselbe entzieht der Salpetersäure Wasser, aber es geht das Anhydrit sogleich eine Verbindung mit den Elementen der hydratischen Schwefelsäure ein und diese zerlegt sich beim Erhitzen unter Ausscheidung von Producten, welche bei dem obigen Destillationsprocesse auftraten.

Die erwähnte Verbindung habe ich früher im reinen, krystallisirten Zustande durch Einwirkung von Schwefelsäureanhydrit auf Salpetersäure dargestellt; ihre Zusammensetzung entspricht der Formel:

$$SO_3\,NO_3 + 3\,SO_3\,HO.$$

Es geht aus den bisherigen Beobachtungen hervor, dass die monohydratische Schwefelsäure der Salpetersäure das Hydratwasser nicht entzieht, dass dagegen das Schwefelsäureanhydrit das Salpetersäurehydrat zerlegt. Hierbei wird aber das Salpetersäureanhydrit nicht frei und ist durch Destillation nicht abscheidbar, weil es wieder eine Verbindung eingeht, von der es durch Erwärmen sich nicht unzersetzt trennen lässt.

Die bisher angestellten Versuche, das Salpetersäureanhydrit durch Reaction von Phosphorsäureanhydrit aus Salpetersäure zu isoliren, hatten bekanntlich gleichfalls nicht den gewünschten Erfolg. Sie ergaben, dass zwar bei dieser Reaction der Salpetersäure Wasser entzogen und

Phosphorsäurehydrat gebildet wird, dass aber nicht Salpetersäureanhydrit, sondern dessen Zersetzungsproducte, Sauerstoff und Untersalpetersäure, auftreten.

Ich habe gefunden, dass diese Zersetzung grossentheils vermieden werden kann, dass es möglich ist, das Salpetersäurehydrat zu entwässern und aus demselben das Anhydrit abzuscheiden. Nach dem nachstehend beschriebenen Verfahren lässt sich das Salpetersäureanhydrit ohne erhebliche Schwierigkeiten und zwar vermittelst eines sehr einfachen Apparates in ansehnlichen Mengen darstellen. Das Verfahren ist folgendes:

Durch wiederholte Destillation eines Gemisches von starker Salpetersäure mit concentrirter englischer Schwefelsäure wird zunächst eine möglichst concentrirte Salpeterräure bereitet und die darin enthaltene salpetrige Säure durch gelindes Erwärmen und Einleiten trockner Luft möglichst beseitigt.

Diese Säure wird in ein durch Eis oder recht kaltes Wasser gekühltes Becherglas gebracht und sehr vorsichtig unter Umrühren mit der trocknen Phosphorsäure nach und nach vermischt. Es muss vor allen Dingen dabei beachtet werden, dass die Temperatur möglichst wenig steigt. Die Reaction ist namentlich anfangs sehr heftig; es darf deshalb die Phosphorsäure, welche von der Salpetersäure unter heftigem Zischen aufgenommen wird, nur langsam und in kleinen Partien zugesetzt werden. Wird diese Vorsicht versäumt, so bilden sich reichliche Mengen brauner salpetriger Dämpfe, welche im anderen Falle nur in geringerer Menge entstehen. Diese Nebenreaction muss möglichst vermieden werden, denn es wird dadurch ein Verlust an Anhydrit herbeigeführt und es wird ausserdem eine eigenthümliche, salpetrige Säure und Anhydrit enthaltende, bei gewöhnlicher Temperatur flüssige Verbindung gebildet, welche das Krystallisiren des Anhydrits erschwert und die Ausbeute schmälert. Die Heftigkeit der Reaction vermindert sich in dem Maasse, als die Zersetzung fortschreitet. Als beendet ist der Process anzusehen, wenn beim Zusatze von Phosphorsäure keine erhebliche Erwär-

mung mehr erfolgt, wenn in der dickflüssig gewordenen Masse Anhydrit sich unverändert erhält. Für das Gelingen der Operation ist eine ganz vollständige Zersetzung nicht unbedingt erforderlich; ein kleines Residuum von Hydrat stört die folgenden Processe nicht.

Die trockene Phosphorsäure enthält, selbst wenn sie sorgfältigst bereitet worden, stets etwas phosphorige Säure und ist niemals ganz frei von Wasser. Selbst beim Eintragen in die Salpetersaure zieht sie unvermeidlich etwas Wasser an. Geringe Mengen dieser Beimischungen sind hierbei nicht wesentlich nachtheilig. Am meisten stört ein Gehalt an phosphoriger Säure, weil letztere Anhydrit zersetzt und die Bildung der dem Processe schädlichen salpetrigen Säure vermehrt. Die durch Verbrennen von Phosphor in einem recht grossen Luftquantum erzeugte trockene Säure enthält nur unerhebliche Mengen phosphoriger Säure, und diese sind hier ohne wesentlich schädlichen Einfluss. Weniger störend ist ein geringer Wassergehalt der Phosphorsäure. Ein solches Product reagirt weniger intensiv; von demselben ist naturgemäss ein entsprechend grösseres Quantum erforderlich.

Nachdem diese erste Operation vollendet, wird der syrupdicke Inhalt des Becherglases in eine tubulirte, völlig trockene Retorte gebracht und ein möglichst eng an den Retortenhals anschliessender Kolben vorgelegt. Dann wird bei möglichst gelinder Wärme der flüchtigste Inhalt der Retorte abdestillirt, wobei die Vorlage aus später einleuchtenden Gründen nur mit kaltem Wasser, nicht mit Frostmischungen gekühlt wird.

Wenn der Inhalt der Retorte die Temperatur der Blutwärme angenommen hat, so entwickeln sich aus dem dünnflüssig gewordenen, oft stark steigenden Gemische braune Dämpfe; im Halse der Retorte erscheinen ölartige Tropfen, und zwischen dem Retorten- und Kolbenhalse entweichen nitreuse Dämpfe. Die Destillation wird so lange fortgesetzt, als diese sehr flüchtigen, zu ölartigen Tröpfchen sich condensirenden Stoffe übergehen; die zuletzt überdestillirenden Producte bestehen vorwiegend aus hydratischer Säure.

Das Destillat besteht aus zwei mit einander nicht mischbaren, etwas verschieden gefärbten Flüssigkeiten. Um dieselben zu scheiden, giesst man sie in ein enges Reagirglas und decantirt die obere, tief orangeroth gefärbte Flüssigkeit. Sie besteht vorzugsweise aus Salpetersäure-Anhydrit, enthält etwas Hydrat und ausserdem eine Verbindung von salpetriger Säure mit Anhydrit, welche, wie ich vermuthe, reicher an Anhydrit ist, als die Untersalpetersäure. Die Flüssigkeit wird zunächst mit Eiswasser erkaltet. Sie trübt sich dann und es sondert sich aus ihr eine geringe Menge einer heller gefärbten Flüssigkeit ab, von welcher sie durch nochmaliges Decantiren getrennt wird. Diese Flüssigkeit wird nun in ein dünnwandiges enges Stöpselrohr gegossen und mittelst Eis- oder einer Frostmischung erkaltet. Es überkleidet sich dann die innere Wand des Rohres mit einer festen Kruste, es entstehen gut ausgebildete, durchsichtige, zuweilen 5—6 Mm. lange prismatische gelblich gefärbte Krystalle, welche von einer tief orangerothen Mutterlauge umgeben sind. Die Krystalle sind das Anhydrit; die sie umgebende Mutterlauge ist eine sehr flüchtige, salpetrige Säure und Anhydrit enthaltende Flüssigkeit. Sie entsteht in desto grösserer Menge, je mehr salpetrige Säure sich bei den Misch- und Destillationsprocessen entwickelt. Die Krystallmasse wird bei möglichst gelinder Wärme wieder eingeschmolzen, die entstandene Flüssigkeit abgekühlt und von der wieder entstandenen Krystallmasse die abgesonderte Mutterlauge abgegossen.

Die krystallisirte Masse ist bei niederer Temperatur hart, trocken, lässt sich zerbröckeln und adhärirt wenig an der Gefässwand. Bei 15—20° ist sie mehr oder weniger gelb gefärbt, in der Kältemischung erscheint sie fast farblos. Sie verflüchtigt sich äusserst leicht und aus ihren Dämpfen bilden sich an den kälteren Theilen des Rohres oft schön ausgebildete, klare prismatische Krystalle. Diese Substanz ist leicht zersetzbar; bei einer Temperatur von etwa 10° Luftwärme lässt sie sich ohne eine erhebliche Aenderung mehrere Tage aufbewahren.

Ich habe sie für diesen Zweck in ein langes, enges, mit Glasstöpsel versehenes Rohr gebracht und dieses in ein verstöpseltes Gefäss gestellt, in welches etwas Schwefelsäure gegossen worden. Der Stöpsel des das Anhydrit einschliessenden Glases wurde nur lose aufgesetzt und mit einem Platindrahte derart befestigt, dass er sich genügend lüften, aber nicht abgeworfen werden konnte.

Der Schmelzpunkt des auf diese Weise dargestellten Anhydrits liegt gleichfalls bei etwa 30°. Wenn es vollständig geschmolzen worden, so erhält es sich, selbst bei gewöhnlicher Temperatur, während längerer Zeit flüssig; die Krystallisation findet, wie in unzählig anderen Fällen, leichter statt, wenn in der geschmolzenen Masse Krystalle verbleiben, oder wenn sie mit einem frisch abgebrochenen Glassplitter berührt wird. Das geschmolzene Anhydrit hat eine weit dunklere Farbe als das feste; es exhalirt braune Dämpfe und ist, wenn es geschmolzen worden, in dauernder Zersetzung begriffen. Sein Siedepunkt lässt sich nicht mit Schärfe bestimmen, weil es unter Zersetzung siedet. Schon beim Erwärmen um einige Grade über den Schmelzpunkt entweichen daraus dampfförmige Zersetzungsproducte. Es verdunstet bei gewöhnlicher Temperatur leicht und, wie schon bemerkt, erstarren seine Dämpfe zu schön ausgebildeten Krystallen. Die Dichte des festen Hydrates nähert sich dem Werthe 1,64. Dies ist nämlich die Dichte des weiter unten beschriebenen neuen Subhydrats der Salpetersäure, in welchem die Krystalle untersinken. Das geschmolzene Anhydrit ist leichter und schwimmt auf einer später beschriebenen Flüssigkeit von der Dichte 1,636. Die Ermittelung der Dichte des geschmolzenen Anhydrits durch directe Wägung desselben in einem geschlossenen Tarirgläschen glückte wegen der sich entwickelnden dampfförmigen Zersetzungsproducte nicht.

Ich habe das Verhalten des Anhydrits zu einfachen Körpern, auch zu mehreren Verbindungen untersucht und Folgendes ermittelt. Die leicht oxydirbaren Metalloide zersetzen das Anhydrit mit sehr grosser Heftigkeit; die Me-

talle dagegen verhalten sich zum Theil passiv und selbst einige von denen, welche das concentrirteste Monohydrat zersetzen, bleiben intact.

Der Schwefel reagirt auf das Anhydrit mit grosser Heftigkeit; es entwickeln sich braune Dämpfe und an der inneren Wand des Glases haftet ein weisses Sublimat, welches sich wie eine Verbindung von Schwefelsäureanhydrit und salpetriger Säure verhält. Wegen der Heftigkeit der Reactionen ist es rathsam, obigen Versuch nur mit kleinen Quantitäten dieser Substanzen auszuführen.

Dass Phosphor auf das Anhydrit sehr energisch wirken würde, war vorauszusehen. Ich brachte ein Stückchen gewöhnlichen Phosphors, von der Grösse eines Nadelknopfs, in ein kleines, einige Tropfen Anhydrit enthaltendes Porzellanschälchen. In der durch Verdunstung wohl etwas erkalteten Flüssigkeit schmolz der Phosphor unter Gasentwickelung und entzündete sich nicht sogleich. Wurde dagegen eine gleiche Menge Phosphor in das vorher gelinde erwärmte Anhydrit gebracht, so fand sofort eine Entzündung statt und der Phosphor verbrannte mit grösstem Lichteffecte.

Kohle wirkt weder bei gewöhnlicher Temperatur noch auf das zum Sieden erwärmte Hydrat ein. In den Dämpfen des Anhydrits dagegen verbrennt die partielle entzündete Kohle mit blendendem Lichte wie in reinem Sauerstoff.

Die Metalle zersetzen, der Mehrzahl nach, das Anhydrit nicht; die meisten verhalten sich passiv, wie das Eisen gegen concentrirteste Salpetersäure. Kalium entzündet sich bei Berührung mit dem Anhydrite, verbrennt mit grossem Glanze. Der Versuch wurde gleichfalls nur mit sehr kleinen Quantitäten von Substanz angestellt.

Natrium oxydirt sich gleichfalls unter Entzündung. Die Reaction geht aber entschieden weniger energisch als bei der Einwirkung des Kaliums auf das Anhydrit von Statten.

Magnesium wird von dem Anhydrite nur schwach angegriffen; Aluminium verhält sich vollständig passiv.

Zink dagegen zersetzt das Anhydrit. Die Reaction lässt nach, sobald über der Metallfläche eine Kruste sich erzeugt hat.

Kadmium verhält sich dem Zinke ähnlich.

Eisen ist gegen das Anhydrit vollständig passiv. Ein in geschmolzenes Anhydrit getauchter blanker weicher Eisendraht zeigte die bekannten Anlauffarben.

Nickel ist gleichfalls passiv.

Pulverförmiges Titan wird nicht angegriffen.

Kupfer, Blei und Zinn sind vollständig passiv; desgleichen Wismuth, Antimon, Tellur und Thallium.

Metallisches Arsenik wird dagegen von dem Anhydrite unter lebhafter Wärmeentwickelung oxydirt.

Quecksilber wird gleichfalls sofort unter Erwärmung angegriffen; es entsteht weisses Quecksilbernitrat.

Blankes Silber bleibt in dem flüssigen Anhydrite unverändert, desgleichen Palladium.

Aus dieser Zusammenstellung geht hervor, dass die gegen das concentrirteste Salpetersäurehydrat passiv sich verhaltenden Metalle (Eisen, Kupfer, Blei, Zinn u. s. w.) auch von dem Anhydrite nicht angegriffen werden. Ausser diesen Metallen wirken auf das Anhydrit gar nicht oder nur wenig Thallium und Magnesium ein, welche Metalle in der monohydratischen Säure sich leicht auflösen.

Auf manche organische Verbindungen wirkt das Anhydrit mit äusserst grosser Heftigkeit, und es ist wohl zu erwarten, dass sich vermittelst desselben in vielen Fällen höhere Nitroverbindungen als durch hydratische Säure werden erzielen lassen. Von der Energie dieser Reaction zeugt z. B. das Verhalten des Anhydrits zum Naphtalin. Ein Bruchstückchen dieser Substanz erregte bei Berührung mit dem Anhydrite eine explosionartige Reaction. Leuchtgas entwickelt unter heftiger Erhitzung schwere gelbe Nebel; das hierbei erzeugte Nitrobenzol ist sofort durch seinen charakteristischen Geruch zu erkennen.

Mit Wasser verbindet sich das Anhydrit, ähnlich wie das Schwefelsäureanhydrit, unter heftiger Reaction. Es findet, wenn hierbei nicht ein grosser Ueberschuss von Wasser vorhanden ist, eine partielle Zersetzung unter Entbindung brauner Dämpfe statt.

Ich behalte mir weitere speciellere Mittheilungen über die Reaktion des Anhydrits auf einzelne Körper vor.

Die Analyse des in obiger Weise beschriebenen Anhydrits habe ich einerseits durch Ermittelung der Menge von Baryt ausgeführt, welche zur Sättigung gewogener Quantitäten desselben erforderlich ist, und andererseits habe ich nach der bekannten, von Pelouze zuerst empfohlenen Methode zur Bestimmung der Salpetersäure die Menge des an Eisenvitriol übertragbaren Sauerstoffs festgestellt.

Ich verfuhr hierbei in folgender Weise:

In einem tarirten röhrenförmigen Stöpselgläschen wurde eine Quantität, ca. $1—1^1/_2$ Grm., von möglichst reinem, umkrystallisirten, festen oder geschmolzenen Anhydrit abgewogen und das Rohr dann in ein mit sorgfältig eingeschliffenem Stöpsel versehenes Glas gestellt, in welches etwas Wasser gegossen worden war. Wenn das Anhydrit in diesem abgeschlossenen feuchten Raume genügend Wasser angezogen hatte, so wurde durch Neigen des verschlossenen Gases der Inhalt des Röhrchens mit dem in dem Glase befindlichen Wasser vereinigt, die saure Flüssigkeit wurde dann in eine Porzellanschale gespült und der Säuregehalt durch Titriren mit Barytwasser festgestellt. Die Menge des in der Probeflüssigkeit enthaltenen Baryts wurde durch Bestimmung der Menge des schwefelsauren Baryts ermittelt, welche ein gewisses Volumen der Flüssigkeit ergab. Ich habe das Barytwasser wegen der grösseren Schärfe, mit welcher sich der Titer feststellen lässt, der gewöhnlich benutzten Titrirflüssigkeit vorgezogen.

Auf diese Weise wurden folgende Zahlenwerthe ermittelt:

Anhydrit:	Barytwasser in 100 Ccm. 1,090 BaO enthaltend:	Salpetersäure in Procenten:
0,780	100,5	99,10
1,589	205,8	99,77
1,658	215,2	99,81

Anhydrit:	Barytwasser in 100 Ccm. 1,090 BaO enthaltend:	Salpetersäure in Procenten:
0,914	115,6	100,27
1,219	154,2	100,28.

Bei der Ermittelung des Sauerstoffgehalts wurde das Anhydrit, wie eben beschrieben, abgewogen und mit Wasser vereinigt. Die saure Flüssigkeit wurde in einen Kolben gebracht, aus welchem vorher die Luft durch Kohlensäure verdrängt worden, und welcher die Lösung einer genau gewogenen Menge aus Alkohol krystallisirten Eisenvitriols von mindestens dem 16 fachen Gewichte des zum Versuche angewendeten Anhydrits enthielt. Nach Zufügung der erforderlichen Quantität reiner Schwefelsäure wurde unter Zuleitung von Kohlensäure der Inhalt des Kolbens so lange im Sieden erhalten, bis aus der Färbung der Flüssigkeit auf die Beendigung der Reaction, auf die vollständige Entfernung des Stickoxydgases geschlossen werden konnte. Die Menge des durch die Salpetersäure nicht oxydirten Eisenvitriols wurde, nachdem die Flüssigkeit in der Atmosphäre von Kohlensäure erkaltet und mit der genügenden Menge von Wasser verdünnt worden war, durch Titriren mit Chamäleon ermittelt. Der Wirkungswerth des letzteren und des Eisenvitriols wurde in bekannter Weise festgestellt.

Es ergaben sich folgende Zahlenwerthe:

Substanz:	Uebertragener Sauerstoff in Procenten
0,921	43,57
0,757	44,24
1,120	44,70
0,764	43,44

Die Menge des Sauerstoffs, welchen 100 Theile wasser-

freie Salpetersäure der Rechnung nach an Eisenvitriol abgeben, beträgt 44,44.

Die gefundenen Werthe weichen in beiden Reihen von dem berechneten nur unerheblich ab und sprechen für die Reinheit des in der beschriebenen Weise dargestellten Anhydrits.

Aus dem Anhydrite lässt sich, wie oben erörtert worden, auf directem Wege wieder Hydrat bilden, und dieses verhält sich, abgesehen von geringen Mengen durch Nebenreaction entstandener salpetriger Säure, wie gewöhnliche wässerige Salpetersäure.

Durch Neutralisation dieser Flüssigkeit entstehen Salze, welche mit den gewöhnlichen Salpetersäuresalzen identisch sind; das z. B. durch Neutralisation derselben mit Baryt bereitete Salz ist von dem gewöhnlichen Barytsalpeter nicht zu unterscheiden.

Wie die vorstehend beschriebenen Versuche erweisen, kann aus dem Salpetersäurehydrate durch ein anderes Anhydrit, welches eine grössere Affinität zum Wasser besitzt, das Salpetersäureanhydrit unzersetzt abgeschieden werden, und vermittelst desselben lässt sich auf directem Wege wieder Hydrat bilden.

Merkwürdig ist das Verhalten des Anhydrits zu stärkster monohydratischer Salpetersäure. Wenn dasselbe im flüssigen Zustande in concentrirteste, möglichst helle Salpetersäure gebracht wird, so vereinigen sich die Flüssigkeiten unter Erwärmung. Nachdem aber eine gewisse Menge des Anhydrits von der Säure aufgenommen worden, bleibt dasselbe bei fernerem Zusatze ungelöst und schwimmt wie eine Oelschicht auf der entstandenen Verbindung. Das feste Anhydrit wird von dieser Säure gleichfalls gelöst; ein Ueberschuss bleibt unverändert, schmilzt bei gelindem Erwärmen und bildet dann auf der Oberfläche der gesättigten Säure eine mit ihr nicht vermischbare Schicht.

Die bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte Auflösung der monohydratischen Säure mit Anhydrit besteht im Wesentlichen aus einem, einer einfachen Form entsprechenden neuen Hydrate der Salpetersäure, welches durch Kry-

stallisation in reinem Zustande bereitet werden kann. Ich habe dasselbe isolirt, seine Eigenschaften und seine Zusammensetzung festgestellt.

Zur Darstellung dieses Hydrates verfährt man folgendermassen:

In ein dünnwandiges, mit sorgfältig eingeschliffenem Stöpsel versehenes röhrenförmiges Glas wird Anhydrit, welches bei möglichst gelinder Wärme geschmolzen worden, gebracht; es wird zu demselben concentrirtestes, möglichst farbloses Salpetersäurehydrat so lange hinzugefügt, bis das auf der Oberfläche schwimmende Anhydrit verschwunden und ein geringer Ueberschuss von Hydrat vorhanden ist. Hierauf wird das Gemisch auf 5—10° abgekühlt. Nach einiger Zeit beginnt die Krystallisation des Hydrats. Wenn die Menge der Krystalle nicht mehr zunimmt, so hebt man das Glas aus der Kältemischung, wendet es um und bringt es dann möglichst schnell wieder, den Stöpsel nach unten, in schräger Lage in die Kältemischung. Wenn die Mutterlauge von den Krystallen abgeflossen ist, wird das Glas aus der Kältemischung gehoben und der Stöpsel für einen Moment abgezogen. Wegen der leichten Schmelzbarkeit der Krystalle muss die Operation rasch erfolgen. Um das krystallisirte Hydrat möglichst rein darzustellen, lässt man es schmelzen und wiederholt den eben beschriebenen Process.

Ich habe die krystallisirte Verbindung auf diesem Wege wiederholt dargestellt, habe die jedesmal erhaltenen Producte analysirt und unter einander übereinstimmende Zahlenwerthe erhalten, welche zu einer einfachen Formel führen. Die Untersuchung wurde im Wesentlichen wie die des Anhydrits ausgeführt. Es wurde die in einem tarirten Glase abgewogene Substanz, nachdem sie in einem abgeschlossenen Raume Wasser angezogen, mit Wasser vereinigt und der Säuregehalt derselben durch Titrirung mit Barytwasser ermittelt.

Bei diesen Bestimmungen wurden folgende Werthe erhalten:

Substanz:	Barytwasser in 100 Ccm. 1,090 Ba O enthaltend:	Salpetersäure in Procenten:
1,029	123,6	92,38
1,452	172,0	91,10

Substanz:	Barytwasser in 100 Ccm. 1,1222 Ba O enthaltend:	Salpetersäure in Procenten:
1,110	129,0	92,11
1,223	142,4	92,27
1,330	154,5	92,10
1,556	181,5	92,41
1,637	191,5	92,74

Diese Zahlenwerthe führen zu der Formel

$$2\,NO_5 + 1\,HO.$$

Nach der Rechnung besteht eine nach dieser Formel zusammengesetzte Verbindung aus

92,31 Salpetersäure
7,69 Wasser
100,00.

Für diese Verbindung schlage ich die Bezeichnung Salpetersäuresubhydrat vor; es enthält, wie das niedrigste Hydrat der Schwefelsäure, halb so viel Wasser als das Monohydrat.

Dieses Subhydrat hat folgende Eigenschaften.

Es ist bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, aber weniger liquide als das erste Hydrat. Ich konnte es bis jetzt nur, wie die gewöhnliche starke Salpetersäure, gelb gefärbt erhalten. An der Luft raucht es und erhitzt sich stark beim Vermischen mit Wasser. Wird es in einer Retorte gelinde erwärmt, so dunstet daraus neben hydratischer Säure Anhydrit ab; die dabei übergehende Flüssigkeit besteht aus zwei getrennten Schichten, wie das Destillat, welches beim Erwärmen des Gemisches von Salpeterpetersäure mit Phosphorsäureanhydrit entsteht. Die obere Schicht enthält wieder das Anhydrit. Es ist demnach nicht unzersetzt flüchtig, verhält sich ähnlich wie das

Schwefelsäuresubhydrat. Sein Siedepunct lässt sich daher nicht mit Sicherheit ermitteln. Es wird bei etwa 5° fest, krystallisirt dann. Seine Dichte beträgt bei 18° 1,642. Es ist dichter als das Anhydrit, dichter als irgend eine bis jetzt dargestellte Verbindung von Salpetersäure und Wasser. Bei der Lufttemperatur (15—20°) zersetzt es sich langsam und verhält sich in dieser Beziehung wie Anhydrit. Sehr bedenklich ist es, dasselbe in fest verschlossenen oder gar in zugeschmolzenen Röhren aufzubewahren; ich kann hiervor nur dringend warnen, denn mir explodirte ein Rohr unter den Händen, in welchem eine Quantität von mehreren Grammen dieser Flüssigkeit einige Tage vorher eingeschmolzen worden war.

Gegen oxydirbare Körper verhält es sich im Wesentlichen wie das Anhydrit.

Es reagirt äusserst energisch auf unorganische und organische Stoffe und ist unzweifelhaft ein äusserst energisches Mittel zur Herstellung von Nitroverbindungen.

Das Subhydrat entsteht als Nebenproduct bei der Darstellung des Anhydrits nach dem oben beschriebenen Processe und ist ein wesentlicher Bestandtheil der unteren schweren Flüssigkeitsschicht, welche bei der Destillation des Salpetersäurehydrats mit Phosphorsäureanhydrit übergeht. Aus dieser, noch reichliche Mengen von salpetriger Säure enthaltenden Flüssigkeit, deren Dichte zu 1,636 gefunden wurde, scheiden sich beim Erkalten auf 5—10° Krystalle des Subhydrats aus, welche durch nochmalige Krystallisation gereinigt werden können. Die in der vorstehenden Zusammenstellung zuletzt angeführten zwei Zahlenreihen beziehen sich auf ein Präparat, welches aus dieser als Nebenproduct erhaltenen Flüssigkeit in der beschriebenen Weise dargestellt worden ist.

Ueber molybdänsaures Ammoniak;

von

Louis Kaemmerer.

Eine ammoniakalische Molybdänsäure-Lösung, wie solche bei der Bestimmung der Phosphorsäure, resp. beim Abfiltriren der phosphorsauren Ammoniak-Magnesia von der molybdänhaltigen Mutterlauge resultirte, wurde in grösserer Quantität, zum Zwecke gelegentlicher Aufarbeitung auf Molybdän, in einem mit Filtrirpapier bedeckten Steinguttopfe von 12—15 Liter Inhalt bei Seite gestellt. — Nach 6—7 monatlichem Stehen reagirte die Flüssigkeit sauer und am Boden des Topfes hatte sich eine zusammengewachsene Kruste gebildet, welche mit vielen kleinen Warzen von der Grösse der Gerstenkörner bedeckt war. Dieselben waren vom Centrum aus strahlenförmig gebildet, von weisser Farbe, und zeigten auf frischem Bruche Seideglanz. Die Analyse dieses Körpers gab mir folgende Resultate:

Molybdänsäure	86,211	p.C.
Ammoniak	10,376	„
Wasser	3,357	„
	99,944	p.C.

Diese Zusammensetzung berechtigt zu der Formel $NH_4O,3\,MoO_3 + HO$[1]), welche verlangt:

Molybdänsäure	85,71	p.C.
Ammoniak	10,62	„
Wasser	3,67	„

Die Molybdänsäure wurde einerseits auf die Weise bestimmt, dass eine Quantität des Salzes im Porzellantiegel während des Glühens mit Wasserstoff reduzirt wurde, bis das Gewicht constant blieb und als MoO_2 gewogen.

Andererseits wurde das Salz unter Luftzutritt schwach

---

[1]) Alte Atomgewichte. D. Red.

geglüht, dann mit einigen Tropfen Salpetersäure befeuchtet, nochmals schwach geglüht und die so erhaltene $Mo O_3$ gewogen.

Das Ammoniak bestimmte ich durch Vermischen mit Natronkalk und etwas Zucker, Verbrennen und Auffangen der Gase in Salzsäure und Darstellung von Chorammonium-Platinchlorid.

Eine Bestimmung des gesammten Verlustes beim Glühen (schwachen) gab nach Abzug des Ammoniaks das Wasser auf indirecte Weise.

Das Salz, fein gerieben, löst sich in Wasser, besonders leicht in heissem. Beim Concentriren dieser Lösung konnte ich keine Krystalle erhalten, es schied sich ein weisses amorphes Pulver ab. Nach etwa 24stündigem Stehen an der Luft löst sich das Salzpulver nicht mehr vollständig in Wasser. Die wässerige Lösung reagirt sauer.

In Ammoniakflüssigkeit ist das Salz leicht löslich. Beim Erhitzen entwickelt es Ammoniak und Molybdänsäure bleibt zurück.

Dieses Salz ist nicht neu! Ich nehme Bezug auf die Beobachtung Berlin's (dies Journ. 49, 444), welcher aus einem von ihm dargestellten Doppelsalz $NH_4O, 2 MoO_3 + NH_4O, 3 MoO_3 + 3 HO$ durch Behandeln mit Wasser ein Salz $NH_4O, 3 MoO_3 + x HO$ erhielt. Dieses Salz soll seideglänzende Nadeln bilden, in heissem Wasser gelöst aber wieder in körnigen Krystallen anschiessen.

Meine Beobachtung kann als Ergänzung von Berlin's Beobachtung gelten, da das Salz auf andere Weise entstanden ist und dessen Wassergehalt ermittelt wurde.

Auf ähnliehe Weise, wie ich obiges dreifach molybdänsaures Ammoniak erhielt, bekam ich aus einer ammoniakalischen und Schwefelammonium haltigen Molybdänlösung (welche schön rothbraun war) nach mehreren Monaten — unter gleichzeitigem Sauerwerden der Flüssigkeit — ein rothbraunes Pulver, welches aus Molybdänsäure, Ammoniak und Schwefelmolybdän (?) besteht. Doch habe

ich für diese Verbindung noch keine rationelle Formel aufstellen können.

Dieselbe wird gegenwärtig auf ihre Constitution untersucht.

Ueber die Beschaffenheit des im Inselbad bei Paderborn zur Inhalation gebrauchten Gases;

von

Dr. E. v. Meyer.

Die an vielen Punkten der Erde auftretenden Gasemanationen beanspruchen ein besonderes Interesse, weil sie von Zersetzungen, welche im Erdinnern vor sich gehen, Zeugniss ablegen. Häufig ist aus der Zusammensetzung der Gase ein Rückschluss auf die Natur der sie bedingenden Vorgänge möglich. Das Interesse an derartigen Emanationen wird noch erhöht, wenn denselben therapeutische Wirkungen zugeschrieben werden. Sollen diese gewissenhaft erzielt werden, so muss der Arzt überzeugt sein, dass die Zusammensetzung der Gase sich nicht wesentlich ändere; er muss dieselbe durch die Analyse häufig feststellen lassen, da die Ursachen der Gasentwickelung und somit die Beschaffenheit der Gase erheblichem Wechsel unterworfen sein können.

Die im Folgenden mitgetheilten Analysen von den der Ottilienquelle des Inselbades bei Paderborn entströmten Gasen dürften den Beweis liefern, dass Veränderungen derselben im Laufe der Jahre stattgehabt haben, welche die medicinische Wirkung der Inhalation dieser Gase gänzlich in Frage stellen.

Herr Dr. Feddersen (in Leipzig) hat mich zu grossem Danke verpflichtet, indem er mir die Gase, welche er an Ort und Stelle in Röhren gesammelt und eingeschmolzen

hatte, zur Untersuchung übergab. Ich werde die einzelnen Proben, mit seinen genauen Bezeichnungen versehen, aufführen.

Analysen der Gase aus der Ottilienquelle.

I. Aus der Quelle entwickeltes, in einem grossen Gasometer aufgefangenes Gas (den 11. August 1872):

	Beob. Vol.	Temp.	Barom.	Quecks.-Säule üb. d. Wanne.	Corrig. Vol.
Angew. Vol. (feucht)	140,5	13,1	745,5	9,9	97,12
N. Abs. der CO_2 (trock.)	136,8	12,7	739,2	13,6	94,85
a.					
Angew. Vol. (feucht)	124,7	13,0	738,9	385,8	40,70
Nach Zul. v. H. (feucht)	205,85	12,7	736,4	306,1	82,69
Nach Verpuffg. (feucht)	163,0	12,9	737,4	349,3	58,68
b.					
Angew. Vol. (feucht)	94,05	12,7	745,6	418,7	28,40
Nach Zul. v. H. (feucht)	165,0	12,8	745,0	347,0	61,00
Nach Verpuffg. (feucht)	131,15	12,8	744,7	380,7	44,23

Das Gas enthielt in 100 Theilen:

		a.	b.
CO_2	2,34	—	—
O	—	19,20	19,22
N	—	78,46	78,44

II. Gas aus der Ottilienquelle, in dem grossen Gasometer der Inhalationsanstalt aufgefangen (den 31. August 1872, $5^1/_4$ Nachm.):

	Beob. Vol.	Temp.	Barom.	Quecks.-Säule üb. d. Wanne.	Corrig. Vol.
Angew. Vol. (trocken)	136,3	14,2	743,9	19,1	92,34
N. Abs. der CO_2 (trock.)	130,8	13,5	747,0	25,0	89,99
a.					
Angew. Vol. (feucht)	115,85	13,9	744,9	399,0	36,83
Nach Zul. v. H (feucht)	172,85	13,5	741,8	342,3	63,91
N. Verpuffung (feucht)	129,55	13,7	741,5	385,9	42,42

b.

Angew. Vol. (feucht)	100,05	13,9	740,6	415,7	29,81
N. Zul. von H (feucht)	162,8	14,0	740,0	352,6	58,15
N. Verpuffung (feucht)	126,5	14,0	740,0	388,9	40,82

Procentische Zusammensetzung dieses Gases:

		a.	b.
CO_2	2,54	—	—
O	—	18,95	18,90
N	—	78,51	78,56

III. Dasselbe Gas am 1. September 1872, 8¾ Mrgs. aufgefangen:

	Beob. Vol.	Temp.	Barom.	Quecks.-Säule üb. d. Wanne.	Corrig. Vol.
Angew. Vol. (feucht)	140,3	13,8	740,0	13,3	95,49
N. Abs. der CO_2 (trock.)	134,35	13,5	744,2	19,6	92,77
Angew. Vol. (feucht)	103,75	13,9	744,9	409,1	31,99
N. Zul. von H (feucht)	177,85	14,2	745,7	334,2	67,52
N. Verpuffung (feucht)	141,7	14,5	745,7	371,0	48,76

Nach dieser Analyse enthielt das Gas in 100 Theilen:

CO_2	2,85
O	18,98
N	78,17
	100,00.

Ausserdem wurde bei diesem Gas die Abwesenheit eines brennbaren Bestandtheils durch Verpuffung mit Knallgas constatirt.

Ueber die der Ottilienquelle entströmenden Gase liegen bisher nur Untersuchungen von Carius[1]) vor, welche derselbe auf Veranlassung von Dr. Hörling, Badearzte in Lippspringe und Inselbad im Jahre 1865 angestellt hat. Carius fand den Gasstrom der Ottilienquelle folgendermaassen zusammengesetzt:

CO_2	2,90
O	6,74
N	90,36
	100,00.

[1]) Die Resultate sind mitgetheilt in der Broschüre „Kurze Notizen über das Inselbad bei Paderborn etc. von Dr. Hörling S. 5 ff.

Nach den in Bezug auf die Quellengase allerdings unzureichenden Analysen Witting's aus dem Jahre 1844 sollen jene keine Spur Sauerstoff enthalten; 100 Theile bestehen nach Witting aus 3 p.C. CO_2 und 97 p.C. N.

Beruhen in der That die von Dr. Hörling in früheren Jahren bei chronischen Brust- und Nervenkrankheiten beobachteten und ausführlich mitgetheilten[1]) heilkräftigen Wirkungen der mit den Quellengasen angestellten Inhalation auf dem Mangel an Sauerstoff und dem Vorherrschen des Stickstoffs in denselben, so wird die Anwendung der Gase in ihrer jetzigen Zusammensetzung völlig nutzlos sein.

Carius hat bei Gelegenheit seiner oben erwähnten Analyse weitere Versuche angestellt, um den Einfluss der Quellengase auf die Luft des Inhalationsraumes zu bestimmen. Er constatirte bei jedem Versuche eine Verminderung des Sauerstoffgehalts. Die stärkste Abnahme beobachtete er, als alle Inhalationsvorrichtungen[2]) eine halbe Stunde lang thätig waren und er sich allein in dem Zimmer befand; die Zimmerluft bestand aus: 0,85 CO_2, 18,48 O, 80,67 N: ein Resultat, welches bei der damaligen Beschaffenheit der Quellengase und einem schlecht ventilirten Raume nichts Ueberraschendes hat.

Durch Herrn Dr. Feddersen's Güte standen mir mehrere zu verschiedenen Zeiten in Glasröhren eingeschmolzene Proben der Luft aus dem Inhalationszimmer zu Gebot. Die Analysen derselben mögen hier folgen:

I. Die Luft ist 35 Minuten nach dem Lüften des Raumes entnommen (den 11. August, 5, 40 Nachm.)

---

[1]) In seiner Broschüre: „Ueber die Wirkungen des Bades Lippspringe und des Inselbades etc." S. 24 ff.

[2]) Ueber die Art der Inhalation sei hier bemerkt, dass die Quellengase auf verschiedene Weise gezwungen werden, in den Inhalationssalon (ca. 7000 Kubikfuss Inhalt) zu treten; auch das Gasometer, dem die von mir analysirten Gase entnommen sind, dient dazu, Gas abzugeben. Die Inhalation dauert eine Stunde; dann wird 5 Minuten lang gründlich gelüftet.

	Beob. Vol.	Temp.	Barom.	Quecks.-Säule üb. d. Wanne.	Corrig. Vol.
Angew. Vol. (feucht)	195,9	13,1	745,5	32,9	131,12
N. Abs. der CO_2 (trock.)	194,8	12,7	739,2	34,0	131,25
Angew. Vol. (feucht)	158,15	13,0	738,9	403,5	48,94
Nach Zul. v. H (feucht)	249,6	12,7	736,4	311,7	98,70
N. Verpuffung (feucht)	196,7	12,9	737,4	364,7	67,92

Das Gas hatte die Zusammensetzung der atmosphärischen Luft, nämlich

CO_2	0
O	20,96
N	79,04
	100,00.

II. Am 14. Aug. 9¾ Uhr Morgens, 45 Min. nach dem Lüften aufgesammelt.

	Beob. Vol.	Temp.	Barom.	Quecks.-Säule üb. d. Wanne.	Corrig. Vol.
Angew. Vol. (feucht)	184,6	12,5	744,7	42,1	121,99
N. Abs. der CO_2 (trock.)	182,7	12,0	740,5	44,4	121,83
a.					
Angew. Vol. (feucht)	131,55	12,4	740,8	379,2	44,16
N. Zul. von H (feucht)	218,4	12,5	741,0	290,9	91,75
N. Verpuffung (feucht)	171,05	12,6	741,1	338,6	64,03
b.					
Angew. Vol. (feucht)	145,6	12,4	740,8	415,4	43,83
N. Zul. von H (feucht)	248,2	12,5	741,0	313,3	98,95
N. Verpuffung (feucht)	202,2	12,6	741,1	359,2	71,71

Zusammensetzung des Gases:

		a.	b.
CO_2	0,12	—	—
O	—	20,89	20,70
N	—	78,99	79,18

III. Das Gas ist am 31. Aug. 5 Uhr 20 Min. Nachm., 20 Min. nach dem Lüften aufgesammelt.

	Beob. Vol.	Temp.	Barom.	Quecks.-Säule üb. d. Wanne.	Corrig. Vol.
Angew. Vol. (feucht)	169,9	13,7	740,1	55,3	108,90
N. Abs. der CO_2 (trock.)	166,75	13,6	744,2	58,4	108,92
Angew. Vol. (feucht)	151,3	13,9	744,9	407,7	46,85
Nach Zul. v. H (feucht)	235,3	14,2	745,7	323,5	91,73
N. Verpuffung (feucht)	183,3	14,5	745,7	376,0	62,21

100 Theile enthielten demnach:

CO_2	0
O	21,00
N	79,00
	100,00.

IV. Luft, 55 Min. nach dem Lüften gesammelt (am 31. Aug. 5 Uhr Nachm.)

	Beob. Vol.	Temp.	Barom.	Quecks.-Säule üb. d. Wanne.	Corrig. Vol.
Angew. Vol. (feucht)	206,9	14,0	746,3	19,0	140,81
N. Abs. d. CO_2 (trocken)	203,3	13,6	750,0	22,7	140,84
Angew. Vol. (feucht)	135,2	13,5	747,1	423,6	40,20
Nach Zul. v. H (feucht)	232,4	13,7	746,5	326,2	90,42
N. Verpuffung (feucht)	187,4	13,9	747,1	371,6	64,86

Zusammensetzung des Gases:

CO_2	0
O	21,16
N	78,84
	100,00.

Aus den letzten Analysen geht deutlich hervor, dass die Luft des Inhalationsraums während der Inhalation nicht merklich verändert worden, sondern stets atmosphärische Luft geblieben ist. Bei der jetzigen Beschaffenheit der Quellengase konnte ein wesentlicher Einfluss derselben auf die Luft eines so grossen mit der äussern Atmosphäre communicirenden Raumes gar nicht erwartet werden.

Weitere Untersuchungen an der Quelle selbst dürften nach den oben mitgetheilten Analysen wünschenswerth erscheinen. Es wird besondere Beachtung verdienen, in wel-

cher Art und ob die Gase demnächst sich ändern werden, ob vielleicht wieder eine Abnahme des Sauerstoffs beobachtet werden wird.

In Bezug auf die mit der Ottilienquelle ausströmenden Gase ist bemerkenswerth, dass der Kohlensäuregehalt nach den bisherigen Versuchen ziemlich constant geblieben ist (Witting fand 3 p.C., Carius 2,9, ich 2,34, 2,54, und 2,85).

Aus der constatirten Zunahme des Sauerstoffgehalts ist mit Sicherheit zu schliessen, dass es früher atmosphärische Luft gewesen ist, welche mehr oder weniger ihres Sauerstoffs beraubt mit der Quelle wieder austrat. Aller Wahrscheinlichkeit entbehrt somit die Annahme L. Smith's[1]), der von ihm in vielen Quellen Kleinasiens beobachtete reiche Stickstoffgehalt rühre von ursprünglichen Reservoiren im Erdinnern her, aus welchen das Gas durch dieselben Spalten einen Ausweg finde, durch welche die Quellen hervorbrechen.

Schliesslich will ich auf den nahen Zusammenhang der Ottilienquelle mit der Lippspringer Heilquelle hinweisen. Eine eingehende Untersuchung der letzteren und speciell der mit ihr ausströmenden Gase, welche sich nach den bisherigen Analysen von Bischof, Brandes (1833) und Witting (1855) nur unwesentlich geändert haben, kann für den Arzt und auch für den Geologen von Interesse sein.

Leipzig, Kolbe's Laboratorium.

---

[1]) Jahresber. 1851, S. 669.

Ueber einige Stickstoffverbindungen des Anthrachinons;

von

Rud. Boettger und **Theodor Petersen.**

Zweiter Theil.[1])

Vor einiger Zeit[2]) haben wir gezeigt, dass das Anthrachinon durch concentrirte Salpeter-Schwefelsäure leicht in dasjenige Dinitroanthrachinon verwandelt werden kann, welches die beiden Nitrogruppen in der Alizarinstellung enthält, auch mehrere Derivate desselben damals beschrieben. Inzwischen ist es uns gelungen, das Anthrachinon direct mit Salpetersäure einmal zu nitriren, zu welchem Ende allerdings eine längere und energische Einwirkung der Säure nothwendig ist, ferner mehrere bemerkenswerthe Abkömmlinge dieses Mononitroanthrachinons zu erhalten, welches wir, da es mit Leichtigkeit durch Salpeter-Schwefelsäure noch einmal nitrirt und in unser *α* Dinitroanthrachinon verwandelt wird und, wie wir sehen werden, NO_2 offenbar an derselben Stelle wie das bekannte Oxyanthrachinon OH enthält, mit *α* bezeichnen.

5. *α* Mononitroanthrachinon $C_{14}H_7(NO_2)O_2$.

Um Anthrachinon einmal zu nitriren, wird es in wenigstens der 6 fachen, besser 10—12 fachen, oder selbst noch grösseren Menge Salpetersäure von 1,48 bis 1,50 spec. Gew. in der Wärme aufgelöst und die Auflösung bei Anwendung kleiner Mengen $^1/_2$—$^3/_4$ Stunden, bei grösseren Mengen entsprechend länger in lebhaftem Sieden erhalten. Nachdem schüttelt man die Flüssigkeit in ein Uebermaass von

[1]) Der erste Theil ist in diesem Journal [2] 4, 324 abgedruckt. (Die Red.)

[2]) Dieses Journ. [2] 4, 324; 1871.

kaltem Wasser und wäscht die ausgefallenen, sehr blassgelben Flocken mit Wasser. Die Darstellung ist also sehr einfach, indessen fällt das Product, wenn nicht lange genug gekocht war, natürlich etwas chinonhaltig aus. Weitere Oxydationsproducte bilden sich daneben bei Anwendung reinen Chinons, welches übrigens schwieriger zu erhalten ist, als man glauben sollte, nur in ganz unwesentlicher Menge, auch konnten wir bislang kein Isomeres in unserem Nitrokörper entdecken.

Das *α* Mononitroanthrachinon stellt nach dem Trocknen ein hellgelbes, wie die meisten Anthrachinonverbindungen ziemlich elektrisches Pulver dar. Es sublimirt in höherer Temperatur leicht in sehr feinen blassgelben, bis beinahe weissen Nädelchen, welche bei 230° zu einer gelben Flüssigkeit schmelzen. Es ist nicht löslich in Wasser, kaum in Aether, sehr schwer in Alkohol, leichter in Essigäther, Benzol, Chloroform, Terpentinöl, ferner in Eisessig, woraus es hübsch in feinen Nadeln krystallisirt, leicht mit bräunlichgelber Farbe in conc. Schwefelsäure und in Anilin[1]), mit letzterem, wie der Dinitrokörper eine harzartige Verbindung bildend, welche sich mit schön fuchsinrother Farbe in Essigsäure, Essigäther und andern ätherischen Lösungsmitteln auflöst; leicht endlich auch in Nitrobenzol und daraus in netten schmalen, offenbar monoklinen Säulchen zu erhalten.

1. Angew. 0,3135 Grm.
   CO_2 0,7611. H_2O 0,0802.
2. Angew. 0,4038 Grm.
   20,3 Cc. feuchtes N bei 21° 4 und 761 Mm. Druck.

	Berechnet		Gefunden 1.	Gefunden 2.
C_{14}	= 168	66,40	66,21	—
H_7	= 7	2,77	2,84	—
N	= 14	5,53	—	5,72
O_4	= 64	25,30	—	—
	253	100,00.		

[1]) Anilin ist auch ein vorzügliches Lösungsmittel für Anthrachinon und Anthracenverbindungen überhaupt.

In conc. Salpeter-Schwefelsäure aufgelöst und gelinde erwärmt, verwandelt es sich leicht und vollständig in *α* Dinitroanthrachinon, welches aus der Säurelösung alsbald zum Theil ausfällt.

Sehr bemerkenswerth ist das Verhalten des *α* Mononitroanthrachinons zu schmelzendem Alkali. Es wird hierbei sehr reichlich Alizarin erzeugt, jedoch auch eine gewisse Menge Anthrachinon rückgebildet. (Unser zweites Verfahren der Bereitung künstlichen Alizarins.)

6. *α* Monamidoanthrachinon $C_{14}H_7(NH_2)O_2$.

Ebenso leicht wie das dinitrirte kann unser mononitrirtes Anthrachinon durch reducirend wirkende Substanzen amidirt werden. Wir bedienen uns zu dem Ende mit Vorliebe wiederum des Natriumsulfhydrats. Man erwärmt feinpulveriges Mononitroanthrachinon mit einer mässig concentrirten wässerigen Auflösung des Sulfosalzes. Die Flüssigkeit färbt sich zuerst grün, doch nicht so lebhaft, wie bei Anwendung unseres Dinitrokörpers, sodann unter Abscheidung von mehr oder weniger roth gefärbten Flocken violett. Man erhält eine Zeit lang im Kochen, verdünnt mit Wasser, lässt erkalten, um möglichst wenig Amid gelösst zu behalten[1]), filtrirt und süsst mit kaltem Wasser aus.

Das so dargestellte getrocknete *α* Monamidoanthrachinon stellt im reinen Zustande ein lebhaft ziegelrothes Pulver dar, welches in ebenso gefärbteu, anscheinend rhombisch krystallisirten, netten Nadeln leicht sublimirt erhalten werden kann. Das zinnoberrothe Pulver des *α* Diamidoanthrachinons sublimirt dahingegen in schön granatrothen flachen Nadeln mit grünlichem Flächenschein. Schmelzpunkt 256°. Der Körper ist schwer löslich in Alkohol und Aether, reichlicher in Essigäther, Chloroform, Benzol und Eisessig, woraus er hübsch krystallisirt, leicht in conc.

[1]) Sowohl das monamidirte als auch das diamidirte Anthrachinon ist in Natriumsulfhydrat etwas auflöslich mit violetter Farbe.

Schwefelsäure mit braunrother Farbe. Säureverbindungen scheinen nicht zu bestehen.

Die mit Wasser behandelte Kalischmelze dieses Körpers zeigte zwar tief blauviolette Farbe, doch konnte in dem mit Säure niedergeschlagenen Product nur sehr wenig Alizarin constatirt werden.

1. Angew. 0,2487 Grm.
CO_2 0,6884 . H_2O 0,0945.
2. Angew. 0,2312 Grm.
CO_2 0,6394 . H_2O 0,0860.
3. Angew. 0,3920 Grm.
$(NH_4)_2 PtCl_6$ 0,3426.
4. Angew. 0,3171 Grm.
$(NH_4)_2 PtCl_6$ 0,2820.

Berechnet			Gefunden			
			1.	2.	3.	4.
C_{14} =	168 —	75,33	75,49	75,42	—	—
H_9 =	9 —	4,04	4,22	4,13	—	—
N =	14 —	6,28	—	—	6,02	6,12
O_2 =	32 —	14,35	—	—	—	—
	223 —	100,00.				

7. α Diazoanthrachinonnitrat $C_{14}H_7N_2O_2 . NO_3$.

Leitet man in die Auflösung des Amides in absolutem Aethyläther einen Strom von salpetriger Säure, so fällt nach einiger Zeit unter Entfärbung der Aetherlösung ein blass rosa bis schwach gelblich gefärbtes Pulver von der genannten Zusammensetzung. Die Essigätherlösung des Amides wird durch salpetrige Säure nach und nach braun gefärbt, ohne etwas abzuscheiden, aus der Chloroformlösung erhielt man eine braune, zur näheren Untersuchung nicht geeignete Substanz.

In Wasser ist dieser Azokörper mit röthlicher Farbe, die durch Aetzkali sogleich in hellbraun übergeht, ziemlich schwer löslich, weit leichter in Alkohol und Essigäther, unlöslich in Aether. Beim Erwärmen mit Wasser entbindet sich reichlich Stickgas, gelbe bis braune Flocken

fallen nieder, nächstdem reagirt die Flüssigkeit von freier Salpetersäure sauer. Aus den abfiltrirten und getrockneten Flocken sublimiren beim Erhitzen nette, glänzende, citronen- bis goldgelbe flache Nadeln oder Blättchen, welche die Reactionen des neuerlich durch Graebe und Liebermann bekannt gewordenen Oxyanthrachinons zeigen. Ihr Schmelzpunkt wurde bei 202° gefunden. In diesem Falle erfolgt also die Umsetzung des Diazokörpers in das Hydroxylat leicht und glatt nach der Gleichung

$$C_{14}\,H_7\,O_2\,.\,N_2\,.\,NO_3 + H_2\,O = C_{14}\,H_7\,O_2\,.\,OH + N_2 + N\,H\,O_3,$$

während das aus dem Diamid erhaltene azotirte Product, wie wir früher zeigten, erst in der Kalischmelze Alizarin liefert. Der ziemlich beständige, jedoch allmählich etwas salpetrige Dämpfe ausgebende Körper verpufft schwach beim Erhitzen unter Verkohlung.

1. Angew. 0,3166 Grm.
   CO_2 0,6568 . H_2O 0,0675.
2. Angew. 0,2585 Grm.
   CO_2 0,5340 . H_2O 0,0602.
3. Angew. 0,2860 Grm.
   36 Cc. feuchtes N bei 12° und 759 Mm. Druck.

Berechnet			Gefunden		
			1.	2.	3.
C_{14}	= 168 —	56,57	56,58	56,34	—
H_7	= 7 —	2,36	2,37	2,58	—
N_3	= 42 —	14,14	—	—	14,80
O_5	= 80 —	26,93	—	—	—
	297 —	100,00.			

8. Verhalten des α Mononitroantrachinons gegen concentrirte Schwefelsäure.

Aehnlich wie das α Dinitroanthrachinon verhält sich auch das mononitrirte Chinonderivat, wenn seine durch Erwärmen mit einem Uebermaass (12—16 Th.) englischer Schwefelsäure erhaltene Auflösung gegen 200° erhitzt wird. Unter Entwickelung von nicht allzuviel schwefliger Säure

färbt sich die Flüssigkeit bald tief braunroth. Bei Hinzufügung von etwas Zink verlief die Reaction in derselben Weise. Man lässt, wenn die Hauptreaction vorüber, ein wenig erkalten, erwärmt wiederum, bis der Geruch nach SO_2 verschwunden und schüttet in kaltes Wasser aus. Die niedergefallenen, schön violettroth gefärbten Flocken werden gut mit kaltem Wasser gewaschen, getrocknet und durch mehrmaliges Verdunsten aus Alkohol rein ausgebracht.

Derart wird der Körper als mehr oder weniger pfirsichblüthrothes Pulver erhalten, welches beim Erhitzen zu einer dunkel kirschrothen Flüssigkeit schmilzt, aus welcher rosarothe feine Nadeln von 240° Schmelzpunkt sublimiren.

Er ist fast unlöslich in Wasser, reichlicher in Alkohol, Aether, Essigäther, Chloroform, Benzol und Eisessig mit schön hochrosarother Farbe, aus letzterem Lösungsmittel namentlich nett krystallisirend. Conc. Schwefelsäure löst ihn leicht mit hellbräunlich rother, Kalihydrat mit rothvioletter Farbe, Ammoniak etwas schwerer ebenso. Beim Erwärmen mit conc. Aetzkaliflüssigkeit entwickelt sich bald Ammoniak. Conc. Salpetersäure bewirkt sofortige Braunfärbung, damit gekocht entsteht eine röthlich gelbe Lösung, aus welcher mit Wasser hochgelbe Flocken eines Nitrokörpers fallen, welcher sich in Kali mit weinrother Farbe löst und beim Schmelzen damit Alizarin liefert.

Die Analysen ergaben die folgenden Resultate:

1. Angew. 0,2711 Grm.
   CO_2 0,6979 . H_2O 0,0842.
2. Angew. 0,3092 Grm.
   CO_2 0,7925 . H_2O 0,1064.
3. Angew. 0,3623 Grm.
   17,7 Cc. feuchtes N bei 20°5 und 762 Mm. Druck.
4. Angew. 0,2545 Grm.
   $(NH_4)_2PtCl_6$ 0,2204.

Die beiden einfachsten daraus abzuleitenden Formeln wären $C_{14}H_9NO_3$ und $C_{14}H_7NO_3$, während $C_{28}H_{16}N_2O_6$ den analytischen Ergebnissen am meisten entspricht.

Berechnet				Gefunden			
				1.	2.	3.	4.
C_{28}	= 336	—	70,58	70,21	69,90	—	—
H_{16}	= 16	—	3,36	3,45	3,81	—	—
N_2	= 28	—	5,88	—	—	5,60	5,43
O_6	= 96	—	20,17	—	—	—	—
	476	—	100,00.				

Danach kann der vorliegende Körper als Imidohydroxylanthrachinon

$$C_{14}H_6O_2 \left\{ \begin{matrix} N \overset{HH}{=} N \\ OH \quad OH \end{matrix} \right\} C_{14}H_6O_2$$

aufgefasst werden.

Für den von uns aus α Dinitroanthrachinon erhaltenen Farbstoff von der Formel $C_{14}H_8N_2O_4$ brachte der Eine von uns bereits die Auffassung als Diimidodihydroxylanthrachinon zur Besprechung.[1]) Das weitere Studium jenes wie auch des neuen Anthracenabkömmlings, dessen oben erwähntes Salpetersäurederivat vermuthlich Nitrohydroxylanthrachinon ist, wird uns hoffentlich bald ermöglicht. Ueberhaupt werden wir fortfahren, die Stickstoffverbindungen des Anthrachinons zu untersuchen.

Beim Erhitzen von gewöhnlichem Dinitronaphtalin mit conc. Schwefelsäure entsteht bekanntlich Naphtazarin oder Dihydroxylnaphtochinon; die Stickstoffgruppen des Nitrokörpers werden gänzlich beseitigt. Dass dieselben bei der analogen Reaction des α Mononitroanthrachinons gerade so wie des α Dinitroanthrachinons nur verändert werden und dass keine neue Dioxygruppirung erzeugt wird, kann nicht Wunder nehmen, da die letztere ja schon einmal vorhanden ist.

Frankfurt a/M., 12. Octbr. 1872.

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 4, 301; 1871.

Ueber die Ursache der Coagulation des Milchcaseïn durch Lab und über die sogenannte amphotere Reaction;

von

W. Heintz.

In meinem Lehrbuch der Zoochemie, welches im Jahre 1853 erschienen ist, habe ich (Seite 687 ff.) einige Versuche beschrieben, durch welche ich die Frage zur Entscheidung zu bringen suchte, ob die Coagulation des Caseïn der Milch mittelst Kälberlab Folge der Bildung von Milchsäure aus dem Milchzucker, oder durch andere Umstände, etwa durch directe Einwirkung des Kälberlab bedingt sei.

Ich fand die Angabe von Selmi[1]) gegen die gegentheilige von F. Simon[2]) bestätigt, dass schwach alkalisch gemachte Milch durch Lab bei einer Temperatur von ca. 60° zur Gerinnung gebracht werden kann, ohne die alkalische Reaction zu verlieren und schloss daraus, dass das Caseïn durch Kälberlab unter Umständen coagulirt werden könne, unter denen diese Wirkung der aus dem Milchzucker gebildeten Milchsäure nicht zugeschrieben werden dürfe.

In einer Arbeit: Beiträge zur physiologischen Chemie der Milch hat Soxhlet[1]) diesen Schluss angegriffen, ohne doch an den beigebrachten Thatsachen zu rütteln, die indessen durch Völcker Bestätigung gefunden hatten. Er

---

[1]) Journ. de pharm. et de chim. 9, 265.

[2]) F. Simon, die Frauenmilch nach ihren chem. und physiol. Verhalten, S. 27.

sucht vielmehr zu zeigen, dass trotz alkalischer Reaction freie Milchsäure in einer Flüssigkeit vorhanden sein, also trotz dieser Reaction bei meinen Versuchen freie Milchsäure die Coagulation des Caseïns bedingt haben könne.

Als eine Stütze dieser seiner Ansicht führt er an, dass eine Flüssigkeit alkalische und saure Reaction gleichzeitig besitzen könne, d. h. sie könne rothes Lackmuspapier bläuen und blaues doch auch röthen. Da diese Thatsache erst lange nach meinen im Eingang erwähnten Versuchen bekannt geworden ist, und da namentlich die Milch diese sogenannte amphotere Reaction theilt, so war die Annahme erlaubt, bei meinen Versuchen möchte die Milch nach der Coagulation durch Lab zwar rothes Lackmuspapier gebläut, aber dennoch in so weit saure Beschaffenheit gehabt haben, dass die Säure, wenn es versucht wäre, durch blaues Lackmuspapier hätte nachgewiesen werden können.

Zur Beurtheilung dessen, was eigentlich aus dieser sogenannten amphoteren Reaction geschlossen werden kann, dürfte eine speciellere Betrachtung des dabei stattfindenden chemischen Vorgangs nützlich sein. Dieser Vorgang aber wird durch etwas genauere vergleichende Beobachtung über die Intensität der Röthung und Bläuung gleich intensiv gefärbten rothen und blauen Lackmuspapiers durch dieselbe Flüssigkeit wesentlich illustrirt werden.

Wenn man nämlich Streifen von blauem und rothem Lackmuspapier, welches mit derselben Lackmuslösung, das rothe nur nach Zusatz einiger Tropfen Essigsäure in gleicher Weise gefärbt ist, gleichzeitig in eine mit etwas saurem phosphorsaurem Kali versetzte Lösung von gewöhnlichem phosphorsaurem Natron eintaucht, so zeigt sich, wenn man jedes Papier für sich betrachtet, das rothe gebläut, das blaue geröthet. Ganz dasselbe beobachtet man, wenn man die beiden feuchten Stellen der verschie-

[1]) Dies Journ. 6, 32.

den gefärbten Streifen neben einander hält. Bedeckt man nun aber die trocken gebliebenen Stellen der beiden Streifen und vergleicht die Färbung der beiden feuchten Stellen, ohne beeinflusst zu sein durch den Farbeneffect der trocken gebliebenen, so sieht man deutlich, dass das roth gefärbte blaue Papier bläulicher ist, als das blaugefärbte rothe.

Hieraus ergiebt sich, dass von einer eigentlichen Röthung, resp. Bläuung nicht die Rede sein kann. Das Papier wird vielmehr in beiden Fällen violet gefärbt und zwar zieht die violette Farbe auf dem rothen Papier mehr in's Rothe, die auf dem blauen Papier mehr in's Blaue.

Soxhlet schreibt in seiner Abhandlung die Rothfärbung des blauen Lackmuspapiers dem sauren, die Blaufärbung des rothen dem gewöhnlichen phosphorsauren Natron zu und meint, dass durch diese Reaction die Gegenwart des sauren Phosphats neben dem neutralen und umgekehrt die des neutralen neben dem sauren erkannt werden könne, giebt freilich aber zu, dass die Erkennbarkeit des einen Phosphats neben dem anderen ihre Grenzen habe, weil die beiden Reactionen sich gegenseitig beeinträchtigen.

Dieser Angabe kann ich im Allgemeinen beistimmen, nur muss für Rothfärbung des blauen und Blaufärbung des rothen Papiers Violettfärbung der Papiere gesetzt werden.

Soxhlet scheint aber zu glauben, die amphotere Reaction sei durch die Annahme erklärt, das saure phosphorsaure Salz habe trotz der Gegenwart des neutralen, alkalisch reagirenden seine Eigenschaft, blaues Lackmuspapier zu röthen, nicht eingebüsst und umgekehrt. Diese Ansicht aber hält den eben angeführten Thatsachen gegenüber nicht Platz. Es findet weder Röthung noch Bläuung statt, sondern Violettfärbung.

Wollte man etwa einwenden, diese violette Farbe werde dadurch hervorgebracht, dass die Mischung jener beiden phosphorsauren Salze nur etwa die Hälfte der

Alkaliverbindung des Lackmusfarbstoffs zu zersetzen im Stande sei, dass also ein Gemisch von dem rothen Farbstoff mit der blauen Alkaliverbindung entsteht, so wäre freilich die Bildung der violetten Färbung erklärt, allein es wäre nicht erklärt, warum durch Vermehrung der Masse der Phosphatmischung nicht schliesslich die vollständige Zersetzung, also die Rothfärbung, erreicht wird, und ebenso wenig wäre die Möglichkeit erklärt, durch dieselbe Flüssigkeit sowohl rothes als blaues Lackmuspapier violett zu färben. Existirt nur ein rother Lackmusfarbstoff und eine einzige Verbindung desselben mit Alkali, so kann eine und dieselbe Flüssigkeit, wenn sie im Ueberschuss angewendet wird, entweder nur Rothfärbung des blauen oder Blaufärbung des rothen Farbstoffs veranlassen, aber niemals gleichzeitig beide Farbstoffe in eine violette Substanz umwandeln.

Ich habe die sogenannte amphotere Reaction von Lösungen phosphorsaurer Alkalien anfangs dadurch erklären zu können gemeint, dass das saure phosphorsaure Salz die blaue Verbindung des Lackmusfarbstoffs nur bis zur Bildung eines sauren Salzes von violetter Farbe zu zersetzen im Stande sei, das sogenannte neutrale aber durch den rothen Lackmusfarbstoff als Säure nur bis zur Bildung desselben violetten Salzes seines Alkali's beraubt werden könne. Allein diese Ansicht wird durch die Thatsache widerlegt, dass reines saures phosphorsaures Kali blaues Lackmuspapier wirklich roth, das gewöhnliche phosphorsaure Natron aber rothes wirklich blau färbt. Erst wenn zu ersterem eine gewisse Menge des letzteren, zu letzterem etwas des ersteren Salzes hinzugefügt wird, tritt die Erscheinung der amphoteren Reaction ein, das blaue und das rothe Papier, beide werden violett gefärbt.

Indessen, wenn sich die Sache auch nicht ganz so verhält, wie ich glaubte, so vermag ich mir die Erscheinung der amphoteren Reaction nur durch die Annahme der Existenz violetter saurer Salze des Lackmusfarbstoffs begreiflich zu machen, die dadurch entstehen, dass mit dem

rothen oder dem blauen Lackmusfarbstoff Lösungen von Salzen vermischt werden, welche sowohl leicht etwas Basis abgeben, als auch etwas Basis aufnehmen können. Solcher Art ist aber ein Gemisch von saurem und gewöhnlich phosphorsaurem Natron. Letzteres allein wird schon von Kohlensäure zersetzt, kann also auch noch den rothen Lackmusfarbstoff in das neutrale blaue Salz verwandeln. Ersteres allein wirkend ist dagegen noch so energisch als Säure, um diesem blauen Salze sämmtliche Basis zu entziehen, um also den rothen Farbstoff vollkommen von jeder Basis zu befreien. Werden aber beide Salze gemischt, dann vermag der rothe Farbstoff dieser Mischung nur so viel Alkali, als zur Bildung des violetten sauren Salzes erforderlich ist, zu entreissen, und umgekehrt kann diese Mischung das blaue Salz des Lackmusfarbstoffs nur bis zur Bildung eben desselben Stoffes zersetzen.

Hiergegen scheint zu sprechen, dass die Farbennüancen des blauen und des rothen Lackmuspapiers beim Eintauchen in dieselbe Phosphatlösung nicht ganz gleich sind. Während die violette Farbe auf dem blauen Papier mehr in's Blaue zieht, hat die auf dem rothen einen Stich in's Rothe. Diese Thatsache erklärt sich indessen dadurch, dass innerhalb der Maschen, resp. Zellen des Papiers, dort blaue, hier rothe Theilchen der Einwirkung der Phosphatlösung entgehen können. Ist das der Fall, dann müssen in der angegebenen Richtung verschiedene Nüancen des Violett entstehen.

In der That, mischt man zu blauer und rother Lackmuslösung von demselben Farbstoffgehalt etwas von jener Phosphatmischnng, so ist bei gleicher Flüssigkeitsschicht nicht nur die Intensität der Färbung gleich, sondern auch die Nüance des Violett dieselbe.

Ich wende mich nun zur kritischen Beleuchtung der Behauptung Soxhlet's, das Caseïn werde, wenn durch Lab coagulirt, nur deshalb unlöslich, weil Lab aus dem Milchzucker der Milch Milchsäure erzeuge, welche die Fällung des Caseïn bedinge.

Die Gründe, welche ich in dem im Eingange citirten Werke für die Ansicht angeführt habe, jene Erscheinung müsse auf andere Weise zu Stande kommen, hält er nicht für beweisend, wenn er auch die Thatsache, auf welche ich mich stützte, als richtig anerkennt, die nämlich, dass alkalisch gemachte Milch nach Coagulation des Caseïn durch Lab noch alkalisch reagirt. Soxhlet meint nämlich, diese Reaction gehe so vor sich, dass das Caseïn, welches, identisch mit Albuminat, eine Verbindung sei des Eiweisskörpers mit einem Alkali, durch die aus dem Milchzucker mittelst Lab erzeugte Milchsäure zersetzt werde, so dass der nur dann, wenn an Alkali gebunden, lösliche Proteïnstoff niederfalle, während sich milchsaures Salz bilde, welches alkalisch reagire. Die saure Reaction kann also nach ihm erst dann eintreten, wenn wirklich reichlich freie Milchsäure vorhanden ist, und schon bei minderem Milchsäuregehalt könne, so meint er, das Caseïn unlöslich werden.

Es ist in der That richtig, dass neutrale milchsaure Alkalien in concentrirter Lösung sehr deutlich alkalisch reagiren. Fällt man eine mit Milchsäure bis zur stark sauren Reaction versetzte Lösung von milchsaurem Alkali in Alkohol mit Aether, wäscht den Niederschlag mit Aether-Alkohol ab, und löst ihn in wenig Wasser, so ist die alkalische Reaction dieser Lösung sehr deutlich. In verdünnten Lösungen indessen ist sie äusserst schwach und selbst in concentrirtester schon durch das geringste Minimum von Milchsäure in die saure zu verwandeln.

Die Ansicht von Soxhlet scheint nach den bis dahin beigebrachten Thatsachen immerhin plausibel, ihre Richtigkeit ist aber durch dieselben keineswegs erwiesen. Soxhlet führt aber noch andere dafür sprechende Thatsachen an, wie z. B. die Erhöhung der alkalischen Reaction bei durch Erhitzung erfolgter Coagulation von Milch, welche durch Selbstsäuerung der Grenze der Ausscheidung des Caseïn nahe gebracht worden war. Aber auch diese Thatsache bietet keinen strengen Beweis für seine Ansicht, ebenso-

wenig wie der Umstand dass, wenn dieser Versuch so ausgeführt wird, dass man die Milch vor der Selbstsäuerung mit kohlensaurem Alkali alkalisch macht, die alkalische Reaction noch deutlicher hervortritt. Hierdurch wird kein neues, für seine Ansicht sprechendes Moment hinzugefügt, weil diese Verstärkung der alkalischen Reaction auf Bildung einer grösseren Menge milchsauren Alkali's zurückgeführt werden muss, dessen alkalische Reaction zugegeben ist.

Die fernere Angabe von Soxhlet, eine mit kohlensaurem Natron bis zum Verschwinden der sauren Reaction versetzte und dann nach Labzusatz bei 50° coagulirte Milch habe bei seinen Versuchen neben alkalischer Reaction auch saure besessen, dürfte ebenfalls nicht entscheidend sein, weil der Labaufguss, wie ich zu beobachten Gelegenheit hatte, häufig saure Reaction besitzt. Selbst wenig Säure kann die amphotere Reaction der Milch wieder hervorbringen, wenn kohlensaures Natron nur eben bis zum Verschwinden derselben hinzugefügt worden ist. Es ist durch diesen Versuch also nicht einmal bewiesen, dass während desselben überhaupt Bildung von Milchsäure stattgefunden hatte, geschweige denn, dass bei der Coagulation der Milch durch Lab die Bildung dieser Säure Ursache der Coagulation sei.

Soxhlet hat endlich noch Versuche angestellt, um nachzuweisen, dass die Coagulation des Caseïn durch ein Infusum der Schleimhaut des Kälbermagens ceteris paribus um so schneller geschieht, je mehr bei Beginn des Versuchs die saure Reaction der Milch vorherrscht. Dies beweist ihm, dass langsame Säurebildung stattgefunden und dass diese Säurebildung die Coagulation bedingt haben müsse. Denn nach dieser Annahme muss, wie beobachtet worden war, die Coagulation um so später eintreten, je reicher an Alkali die Milch war. Wenn überhaupt die Milchsäurebildung während der Coagulation durch Lab constatirt wäre, so würde sich in der That kaum etwas dagegen einwenden lassen.

Leider giebt Soxhlet nichts an über die Reactionen der einzelnen Proben Milch vor und nach der Coagulation. Er kann sie schwerlich verglichen haben, denn dann hätte er den entschiedenen Beweis gegen seine Ansicht finden müssen.

Es sei mir erlaubt, von mehreren in ganz analoger Weise angestellten Versuchen, deren Resultate sämmtlich übereinstimmten, einen etwas genauer zu beschreiben.

Es wurden von derselben Milch sechs Proben, jede von 100 Cc. abgemessen, dazu $^1/_2$, 1, $1^1/_2$, 2, $2^1/_2$ und 3 Cc. einer 10 p.C. enthaltenden Lösung von krystallisirtem kohlensaurem Natron und darauf je ein Cc. eines ziemlich concentrirten durch Leinwand filtrirten Infusums der Schleimhaut vom Kälbermagen hinzugefügt. Nachdem darauf die Wirkung auf Lackmuspapier festgestellt worden war, wobei sich herausgestellt hatte, dass die Proben 1 und 2 amphotere Reaction zeigten, die Probe 3 aber blaues Lackmuspapier kaum noch etwas violett färbte, die drei anderen aber nur noch auf rothes Lackmuspapier einwirkten, wurden alle sechs Proben in Wasser von ca. 65° gebracht, so dass die Temperatur der Milchprobe selbst sich allmählich auf 60° erhöhte. Die Proben 1 und 2 waren in zwei Minuten coagulirt, ehe noch die Temperatur wesentlich über 40° gestiegen war und die Reaction der Flüssigkeit war nicht verändert. Die Probe 3 coagulirte etwa 2 Minuten später und war auch hier die Reaction unverändert, namentlich ward rothes Lackmuspapier kaum etwas in's Violette gefärbt. Die Probe 4 coagulirte erst nach einer Viertelstunde. Sie bildete ein mehr weiches Coagulum und die Reaction war ebenfalls nach der Coagulation nur alkalisch. Blaues Lackmuspapier wurde nicht verändert. Die beiden letzten Proben waren auch in sechs Stunden nicht geronnen.

Wenn nun nur Milchsäurebildung die Coagulation des Casein durch Lab bedingte, so müsste, da bekanntlich nur freie Milchsäure das Casein coagulirt[1]), die Wirkung

---

[1]) Ich habe mich durch Versuche überzeugt, dass wenn man

erst dann eintreten, wenn sämmtliches kohlensaures Natron gesättigt wäre. Es würde dadurch allerdings ein alkalisch reagirendes Salz, das Alkalisalz der Milchsäure entstehen, allein da dieses Salz ganz ausserordentlich viel schwächer alkalisch reagirt, als das kohlensaure, aus dem es entstanden ist, so müsste doch die saure Reaction nach der Coagulation deutlicher hervortreten, als vor derselben, namentlich müsste bei dem Versuch 4 mindestens amphotere Reaction eingetreten sein.

Eine blaues Lackmuspapier nicht verändernde, rothes aber nicht blos violett, sondern wirklich blau färbende Flüssigkeit kann unmöglich freie Milchsäure enthalten. Soxhlet giebt ausdrücklich an, dass bei seinen Versuchen stets amphotere Reaction beobachtet worden sei, hält es daher wohl auch für unmöglich, dass bei reiner Bläuung des Lackmuspapiers freie Milchsäure vorhanden sein könne.

Man kann sich aber leicht davon überzeugen, dass ohne Lab die Milch durch Milchsäure erst dann zur Coagulation gebracht wird, wenn die Reaction derselben sehr merklich sauer ist.

Fügt man zu 100 Cc. Milch $1^1/_2$ Cc. der oben erwähnten 10procentigen Lösung von kohlensaurem Natron, so kann man so viel Milchsäure hinzufügen, dass diese Menge kohlensauren Natrons vollkommen gesättigt wird, ohne dass bei 50—60° Coagulation einträte. Die Reaction ist vor dem Milchsäurezusatz meistens nur alkalisch. Nach Zusatz jener Menge Milchsäure tritt amphotere Reaction ein. Erst nachdem so viel Milchsäure hinzu-

---

selbst reichliche Mengen einer mit einer Spur Milchsäure bis zur amphoteren Reaction versetzten Lösung von milchsaurem Natron zu Milch von ebenfalls amphoterer Reaction hinzusetzt, weder in der Kälte, noch bei 40—50°, noch selbst im Kochen das Caseïn coagulirt wird. Die Milchsäuremenge muss bedeutend vermehrt werden, so weit, dass die Violettfärbung von rothem Lackmuspapier kaum noch bemerkt werden kann, wenn durch Kochen Coagulation des Caseïn eintreten soll.

gefügt ist, dass rothes Lackmuspapier nicht mehr violett gefärbt wird, ist Temperatursteigerung bis 50—60° fähig, die Coagulation zu veranlassen. Will man die Versuchsreihe mit derselben Milchprobe anstellen, so muss man so verfahren, dass man vor Zusatz einer neuen Portion Milchsäure die bis 60° erwärmte Milch vollständig abkühlt, weil sonst da, wo die Milchsäure in die heisse Flüssigkeit einfliesst, ein Theil des Caseïn coagulirt wird, welcher sich beim Umrühren nicht wieder auflöst. Die Milchsäure muss etwas, aber nicht zu sehr verdünnt sein und schnell mit der kalten Milch gemischt werden.

Jener Versuch liefert demnach den entschiedenen Beweis, dass Coagulation des Caseïn durch Lab eintreten kann, ohne dass aus dem Milchzucker gebildeter Milchsäure diese Wirkung zugeschrieben werden darf.

Der Theorie Soxhlet's liegt aber noch ein Irrthum zu Grunde, den zu rectificiren ich nicht umhin kann. Derselbe nimmt nämlich (s. a. o. a. O. S. 33) als feststehend an, Lab erzeuge aus Milchzucker Milchsäure. Schon Mitscherlich[1]) hat aber beobachtet, dass in der Zeit, welche nöthig ist, um eine Portion Milch durch Kälberlab zu coaguliren, eine gleich concentrirte, mit Kälberlab versetzte Lösung von Milchzucker in Wasser noch nicht eine Spur saurer Reaction zeigte.

Von der Richtigkeit dieser Angabe habe ich mich neuerdings überzeugt. Ich vermischte 100 Cc. einer vier p.C. enthaltenden Milchzuckerlösung mit einem Cc. von der Labflüssigkeit, welche zu der oben beschriebenen Versuchsreihe verwendet worden war. Die Flüssigkeit reagirte weder sauer noch alkalisch. Nachdem sie 4—5 Stunden auf 40, 50—60° erhitzt worden war, hatte sich nicht die geringste saure Reaction eingestellt. Ich glaube also über die Behauptung Mitscherlich's noch hinausgehen zu können, indem ich dem Lab überhaupt die Fähigkeit abspreche, Milchzucker in Milchsäure

---

[1]) Verhandl. d. Berl. Akad. 1842, S. 148.

umzuwandeln. Damit harmonirt vollkommen die Unveränderlichkeit der Reaction bei obigen Versuchen, welche deshalb auch die Annahme zurückweisen, Lab könne die Wirkung des Milchsäurefermentes in der Milch auf den Milchzucker wesentlich beschleunigen.

Halle, den 14. November 1872.

Ueber die Bildung der Metanitrobenzoësäure beim Nitriren der Benzoësäure;

von

Peter Griess.

Schon vor ungefähr 5 Jahren habe ich die Beobachtung gemacht, dass die Amidobenzoësäure, welche sich durch Reduction der rohen, nach der Gerland'schen Methode dargestellten Nitrobenzoësäure bildet, oft kleine Mengen von Anthranilsäure beigemengt enthält.[1]) Obwohl es nun sofort nahe lag zu vermuthen, dass die so auftretende Anthranilsäure sich von einer noch unbekannten, beim Nitriren der Benzoësäure mit der gewöhnlichen Nitrobenzoësäure zu gleicher Zeit entstehenden, dritten Modification der Nitrobenzoësäure[2]), ableiten müsse, so hatte ich es doch bisher unterlassen, diese Vermuthung auch durch den Versuch zu bestätigen. Mittlerweile ist nun aber diese neue, bei der Reduction Anthranilsäure liefernde, Nitrobenzoësäure von Beilstein und Kuhlberg entdeckt und von ihnen unter dem Namen Metanitrobenzoësäure beschrieben worden.[3]) Sie erhielten dieselbe

---

[1]) Ich habe diese Beobachtung nie veröffentlicht; ich erinnere mich aber seiner Zeit Herrn Dr. H. Hübner brieflich davon Mittheilung gemacht zu haben.

[2]) Die zweite isomere Modification der Nitrobenzoësäure ist bekanntlich die durch Oxydation des Paranitrotoluols entstehende Paranitrobenzoësäure (Nitrodracylsäure).

[3]) Ann. Chem. Pharm. **163**, 134.



aus der von ihnen gleichfalls entdeckten Metanitrozimmtsäure, durch Oxydation mit chromsaurem Kalium und Schwefelsäure. Von der gewöhnlichen — Orthonitrobenzoësäure — ist die Metanitrobenzoësäure nach den Angaben dieser Chemiker besonders insofern verschieden, dass sie in Wasser viel leichter löslich ist, und derselbe Unterschied in der Löslichkeit findet auch, und zwar in einem noch höheren Grade, zwischen den Bariumsalzen beider Säuren statt. War die oben ausgesprochene Vermuthung begründet, so musste es, mit Berücksichtigung dieser Unterschiede, nun auch ein Leichtes sein, die Metanitrobenzoësäure aus dem rohen Nitrobenzoësäure-Gemische abzuscheiden. Es ist mir dieses in der That sofort gelungen.

Zum Nitriren der Benzoësäure habe ich mich, wie angegeben, der vorzüglichen Gerland'schen Methode bedient, indem ich ein inniges Gemisch von 1 Theil Benzoësäure und 2 Theilen Salpeter unter Umrühren mit 3 Theilen englischer Schwefelsäure[1]) versetzte und dann noch so lange gelinde erhitzte, bis sich die gebildeten Nitrobenzoësäuren als ölige Schicht auf der Oberfläche des entstandenen sauren schwefelsauren Kaliums abgeschieden hatten. Lässt man nun erkalten, so erstarren die Nitrobenzoësäuren zu einem festen Kuchen der sich leicht von der unterliegenden Salzmasse abheben lässt. Diesem noch anhängende Verunreinigungen werden am besten auf die Weise entfernt, dass man denselben mit ein wenig Wasser noch einmal zum Schmelzen erhitzt und letzteres dann, nach abermaligem Erkalten, durch Filtration entfernt.

Um dem so erhaltenen Nitrobenzoësäure-Gemische die Metanitrobenzoësäure vollständig zu entziehen, ist es nöthig, dasselbe wenigstens dreimal, und zwar jedesmal mit beiläufig seiner doppelten Menge Wasser, auszukochen.

---

[1]) Gerland nimmt auf dieselben Gewichte von Benzoësäure und Salpeter nur 2 Theile Schwefelsäure. Die Anwendung einer grösseren Menge der letzteren ist aber vorzuziehen, weil man dann sicher ist, eine vollständigere Nitrirung zu erzielen.

Natürlich wird durch das kochende Wasser zu gleicher Zeit auch eine nicht unbeträchtliche Menge Orthonitrobenzoësäure in Auflösung genommen, allein letztere lässt sich leicht entfernen, wenn man von der sehr ungleichen Löslichkeit der Bariumsalze dieser Säuren in kaltem Wasser Gebrauch macht. Neutralisirt man deshalb die vereinigten wässerigen Auszüge kochend heiss mit Barytwasser und lässt man darauf erkalten, so krystallisirt das orthonitrobenzoësaure Barium zum bei weitem grössten Theile aus, während das metanitrobenzoësaure Barium vollständig in Auflösung verbleibt. Wird nun vom orthonitrobenzoësauren Barium abfiltrirt, das Filtrat dann weit eingedampft und nachher einige Zeit der Ruhe überlassen, so wird der Rest dieses Salzes abgeschieden. Man filtrirt nun wiederum, engt auf dem Wasserbade zum Syrup ein und lässt abermals erkalten, worauf derselbe zu einer krystallinischen Masse von metabenzoësaurem Barium erstarrt. Zur vollständigen Reinigung dieses Salzes ist es übrigens nöthig, dasselbe noch einigemale aus ein wenig Wasser, mit Anwendung von etwas Thierkohle umzukrystallisiren.

Bei der eben beschriebenen Reinigungsmethode des metanitrobenzoësauren Bariums wurde vorausgesetzt, dass dasselbe ausser orthonitrobenzoësaurem Barium keine weiteren Verunreinigungen enthält. Sollte jedoch, was sich sehr häufig ereignet, die Nitrirung der Benzoësäure nicht ganz vollständig gewesen sein, so findet man, dass demselben ausserdem auch noch eine mehr oder minder grosse Menge von benzoësaurem Barium beigemengt ist. Da jedoch auch dieses letztere Salz (welches in weissen Blättchen krystallisirt), in kaltem Wasser viel schwerer löslich ist als das metanitrobenzoësaure Barium, so kann es ebenfalls ohne besondere Schwierigkeit entfernt werden.

Hinsichtlich der Eigenschaften des metanitrobenzoësauren Bariums kann ich den Angaben von Beilstein und Kuhlberg nur wenig hinzufügen. Sie sagen, dass es beim Verdunsten seiner wässerigen Lösung in der Luft strahlenförmige Krystallgruppen bilde. In Krystallgrup-

pen, die man als strahlig bezeichnen konnte, welche sich aber bei näherer Betrachtung als Anhäufungen rhombischer Blättchen zu erkennen geben, habe auch ich dieses Salz erhalten, allein fast immer nur dann, wenn es sich beim Erkalten seiner concentrirten wässrigen Lösung abschied. Liess ich dagegen seine wässrige Lösung freiwillig an der Luft eindampfen, so krystallisirt es stets in honiggelben, wohl ausgebildeten rhombischen Tafeln, welche oft eine beträchtliche Grösse erreichen. So habe ich z. B., obwohl ich nur mit verhältnissmässig geringen Quantitäten arbeitete, doch einzelne Krystalle erhalten, die über zwei Grm. schwer waren.

Folgendes sind die Resultate der Analyse dieses Salzes, welche, wie man sieht, die von Beilstein und Kuhlberg für dasselbe aufgestellte Formel $(C_7H_4(NO_2)O_2)_2, + 3H_2O$ bestätigen.

I. 0,580 Grm. zwischen Fliesspapier getrocknet verloren bei 110° = 0,0605 Grm. Wasser.
II. 0,554 Grm. ebenso behandelt verloren 0,058 Grm. Wasser.
I. 0,5183 Grm. bei 110° getrocknet gaben 0,220 Grm. kohlensaures Barium.
II. 0,496 Grm. bei derselben Temperatur getrocknet gaben 0,208 Grm. kohlensaures Barium.

	Berechnet.		Gefunden. I.	Gefunden. II.	Beilstein u. Kuhlberg.
$2(C_7H_4(NO_2)O_2)$	332	—	—	—	—
Ba	137	29,17	29,45	29,16	28,90
$3H_2O$	54	10,34	10,43	10,47	10,00
	523				

Auch bezüglich der freien Metanitrobenzoësäure stimmen meine Beobachtungen mit denen von Beilstein und Kuhlberg im Allgemeinen sehr gut überein, jedoch habe ich den Schmelzpunkt derselben um 4 Grad höher wie sie, nämlich bei 145° gefunden.[1]) Diese Forscher bemerken

[1]) Ich habe den Schmelzpunkt der Metanitrobenzoësäure wohl fünf bis sechsmal genommen, wobei ich mich jedesmal eines anderen Präparats bediente, ihn aber stets bei derselben Temperatur (145°) ge-

ferner, dass die Säure aus Wasser in Nadeln krystallisire; mitunter aber sind diese Nadeln sehr verkürzt und sie erscheinen dann als mikroskopische Säulen oder Prismen. In Prismen von beträchtlicher Grösse und von schwach gelblicher Farbe, oder auch in scharf ausgebildeten rhombischen Tafeln erhält man die Säure, wenn man deren alkoholische Lösung freiwillig an der Luft verdunsten lässt. Nicht selten kommt es auch vor, dass dieselbe in zarten, perlmutterglänzenden, vier- oder sechsseitigen Blättchen krystallisirt, jedoch scheint dieses nur dann der Fall zu sein, wenn sie nicht ganz vollkommen rein ist.

Als besonders charakteristisch für die Metanitrobenzoësäure möchte auch noch deren intensiv süsser, zuckerartiger Geschmack zu erwähnen sein, welcher, und zwar vielleicht in einem noch höhern Grade, auch ihren Salzen eigen ist. Sie unterscheidet sich in dieser Beziehung sehr auffallend von den beiden ihr isomeren Säuren: der Orthonitrobenzoësäure und Paranitrobenzoësäure (Nitrodracylsäure), welche beide, namentlich aber die letztere, wie ja auch fast alle aromatischen Nitroverbindungen, intensiv bitter schmecken.

Ebenso wie Beilstein und Kuhlberg es mit der von ihnen dargestellten Metanitrobenzoësäure gethan, habe ich auch die nach meiner Methode gewonnene Säure durch Reduction mit Zinn und Salzsäure in Anthranilsäure übergeführt, deren Schmelzpunkt auch ich bei 143° fand. Dass auch die so erhaltene Anthranilsäure durch Behandlung mit salpetriger Säure in bekannter Weise Salicylsäure liefert, ist natürlich von selbst verständlich.

Was schliesslich auch noch das Mengenverhältniss, in welchem die Metanitrobenzoësäure bei der beschriebenen Darstellung entsteht, anbelangt, so kann ich darüber leider keine vollkommen zuverlässigen Angaben machen, jedoch glaube ich von der Wahrheit nicht sehr entfernt

---

funden. Die Orthonitrobenzoësäure dagegen schmilzt nach meinen Beobachtungen bei 140°, die Paranitrobenzoësäure, nach Fischer und Mills bei 236—240°.

zu sein, wenn ich dieses zu ungefähr 2 p.C. von der der Nitrirung unterworfenen Benzoësäure annehme. Es ist dieses allerdings nur eine sehr geringe Ausbeute. Bedenkt man aber, dass auch die Methode ihrer Darstellung aus nitrirter Zimmtsäure verhältnissmässig nur sehr wenig ergiebig zu sein scheint, und dass dieselbe ausserdem jedenfalls viel mehr Zeit in Anspruch nimmt, so möchte es, ganz abgesehen von dem hohen Preise der Zimmtsäure, vorläufig doch unentschieden bleiben, welches Verfahren der Gewinnung dieser Säure den Vorzug verdient.

Untersuchung der aus einigen Saarkohlen stammenden Gase;

von

Dr. E. v. Meyer.

Die mit den Steinkohlen des Saarbeckens in nächstem Zusammenhang stehenden gasförmigen Producte, welche theils als Schlagwetter das Leben des Bergmanns gefährden, theils noch eingeschlossen in den Kohlen, gefahrlos bleiben, sind bisher kaum einem genaueren Studium unterworfen worden. G. Bischof's Analysen[1]) von zwei Grubengasen, welche den Saarkohlen entströmten, müssen bei Vergleich der jetzigen analytischen Hülfsmittel mit denen, welche ihm zu Gebot standen (im Jahre 1840), unbedingt Zweifel erregen; besonders auffallend ist der von ihm beobachtete Gehalt an Aethylen.

Von späteren Untersuchungen natürlicher Grubengase aus dem Saarbezirk habe ich nur zwei Analysen, eine von

---

[1]) Edinburgh New Phil. Journ. **29**, 309 und **30**, 127.

Bunsen[1]), die andere von Keller[2]) auffinden können, welche die Abwesenheit des schweren Kohlenwasserstoffs constatirten.

Um zur Lösung dieser immerhin noch schwebenden Frage womöglich beizutragen, besuchte ich im Juli d. J. die Gruben Gerhard bei Louisenthal und „Kronprinz Friedrich Wilhelm" bei Griesborn, beide in der Nähe von Saarbrücken, welche seit einiger Zeit vorzugsweise mit schlagenden Wettern behaftet waren.

Ich gedenke an dieser Stelle des regen Interesses, mit welchem mir und meinem Unternehmen Herr Obergrath Achenbach entgegenkam, und der Liebenswürdigkeit, mit welcher derselbe und die Herren Bergdirectoren mich bei meinem Vorhaben unterstützt haben, mit aufrichtigster Dankbarkeit.

In dem alten Gerhardstollen hatte G. Bischof ein Gas, welches als sog. Bläser aus einer Spalte des Schieferthons austrat, zu seiner Untersuchung aufgefangen. Da zur Zeit meines Besuchs kein Bläser in diesem Bezirk vorhanden war, sammelte ich an einer Stelle, welche vorzugsweise mit Schlagwettern behaftet war, mehrere Proben in Flaschen, welche vor der Einfahrt mit heissem ausgekochtem Wasser gefüllt waren; dieselben wurden vorläufig gut verkorkt und an gefahrloser Stelle versiegelt.

In der Grube Kronprinz Friedrich Wilhelm fand ich in einem Querschlage nach dem Wahlschieder Flötze (in der 5. Tiefbausohle, etwa 133 Meter unter der Tagesoberfläche) einen aus dem sehr dichten Schieferthon im Hangenden mit grosser Gewalt austretenden Bläser vor, welchen ich durch Röhren behufs Aufsammelns strömen liess. Dieselben wurden vorläufig gut geschlossen, um so bald als möglich zugeschmolzen zu werden. Leider verunglückte die erste durch Aufblasen in Folge zu starken Drucks; in der Besorgniss, auch die übrigen einzu-

---

[1]) Mitgetheilt Pogg. Ann. 83, S. 252 bei Gelegenheit seiner Abhandlung über die Processe der vulk. Gesteinsbildungen Islands.

[2]) Jahresber. 7, 891.

büssen, begnügte ich mich mit einem Verschluss durch geschmolzenes Wachs, welcher freilich sich nicht als völlig genügend erweisen sollte.

Um ausser diesen an Ort und Stelle gewonnenen Edukten auch die in den Kohlen dieser beiden Gruben enthaltenen Gase untersuchen zu können, wandte ich mich an die Directoren dieser Werke, die Herren Freund und Maass, welche mit der dankenswerthesten Bereitwilligkeit mir eine Anzahl Proben aus den verschiedenen Flötzen sandten. Auf meine Bitte versahen mich die Herren mit genauen Angaben über Lagerungsverhältnisse, Tiefe etc. dieser Kohlen.

Da mir nicht möglich war, alle Sorten gleichzeitig in Arbeit zu nehmen, mussten die meisten kürzer oder länger liegen (an einem kühlen, trocknen Ort). Ich werde jedesmal eine ungefähre Angabe über die Zeit, welche von der Förderung bis zur Verarbeitung der Kohlen verstrich, beifügen.

Um die Gase aus den Kohlen zu treiben und aufzufangen, bediente ich mich der in diesem Journal [2] 5, 146 beschriebenen Methode. Trägt man Sorge, dass die Gase stets heisses, ausgekochtes Wasser durchstreichen, so kann man auf einigermassen zuverlässige Kohlensäurebestimmungen rechnen. So dürften die Fehler, welche durch das als Sperrflüssigkeit benutzte Wasser verursacht werden könnten, auf ein geringes Maass beschränkt sein.

I. Kohlen aus der Grube Kronprinz Friedrich Wilhelm bei Griesborn.

A. Wahlschieder Flötz.

Zu dem Bereich dieser Grube gehört das Wahlschieder Flötz; da mit diesem der vorhin erwähnte Bläser in unzweifelhafter Beziehung stand, so möge das, was ich über dessen Beschaffenheit feststellen konnte, vorangeschickt werden.

Meine Befürchtung, dass wegen mangelhaften Verschlusses der Röhren atmosphärische Luft eingedrungen

sei, wurde bestätigt. Dennoch theile ich hier zwei Analysen des Gases mit, weil noch genug brennbare Bestandtheile vorhanden waren, um einen Rückschluss auf die Beschaffenheit des ursprünglichen Gases machen zu können.

Analyse (1):

	Beob. Vol.	Temp.	Barom.	Quecks.-Säule üb. d. Wanne.	Corrig. Vol.
Angew. Vol. (feucht)	141,5	13,0	748,9	24,2	96,37
N. Abs. d. CO_2 (trocken)	140,3	13,1	745,1	25,4	96,35
N. Abs. von O (trocken)	121,3	13,4	743,2	44,1	80,84
a.					
Angew. Vol. (feucht)	95,2	14,1	746,4	459,5	24,89
Nach Zul. v. O (feucht)	165,3	14,2	745,0	391,1	53,73
N. Verpuffung (feucht)	132,2	13,9	744,9	424,3	38,85
N. Abs. der CO_2 (trock.)	112,75	13,2	742,1	443,6	32,10
N. Zul. von H (trocken)	205,2	13,9	740,6	351,3	76,02
N. Verpuffung (feucht)	121,4	14,0	740,4	435,1	33,88
b.					
Angew. Vol. (feucht)	117,2	14,7	754,9	439,0	33,74
Nach Zul. v. O (feucht)	215,4	14,8	755,2	340,0	81,06
N. Verpuffung (feucht)	180,2	14,8	755,4	375,4	62,82
N. Abs. der CO_2 (trock.)	156,85	13,3	754,1	398,7	53,18
N. Zul. von H (trocken)	390,5	13,5	752,8	163,3	219,36
N. Verpuffung (feucht)	292,3	13,5	750,5	262,9	132,61

Die erhaltenen Zahlen sprechen mit genügender Sicherheit dafür, dass der brennbare Bestandtheil Grubengas ohne Beimengung anderer Kohlenwasserstoffe ist. Nach den beiden Analysen ist die procentische Zusammensetzung:

		a.	b.
CO_2	0	—	—
O	16,09	—	—
N	—	60,85	60,34
CH_4	—	23,06	23,57

Bringt man die 16,09 p.C. Sauerstoff in atmosphärischer Luft entsprechende Stickstoffmenge 60,67 p.C. in Abrechnung, so bleibt reines Grubengas übrig. Daraus

darf jedoch keinenfalls der Schluss gezogen werden, der Bläser habe keine anderen Bestandtheile enthalten.[1])

In unmittelbarer Nähe von der Stelle, an welcher der Bläser austrat, wurden an einer niedrigen Arbeitsstrecke Kohlen frisch gebrochen. (Zwei Hauer hatten neben einander Platz.) Um zu erfahren, ob die Luft in dieser Aushöhlung wesentlich verändert sei, oder ob die trefflichen Ventilationsvorrichtungen der Grube an dieser ungünstig gelegenen Stelle vollständig wirksam seien, sammelte ich kurz nach einander[2]) zwei Proben in Arzeneiflaschen, welche zuvor mit ausgekochtem Wasser gefüllt waren. Dieselben wurden mit Kork verschlossen und sobald als möglich versiegelt.

Analyse der zuerst gesammelten Luft:

(2)	Beob. Vol.	Temp.	Barom.	Quecks.-Säule üb. d. Wanne.	Corrig. Vol.
Angew. Vol. (feucht)	166,0	12,5	747,1	32,6	111,70
N. Abs. der CO_2 (trock.)	162,2	13,3	748,0	35,0	110,30
Angew. Vol. (feucht)	90,95	13,1	744,9	419,9	27,23
Nach Verpuffung mit Knallgas (feucht)	87,8	13,2	744,2	424,0	25,87
N. Abs. der CO_2 (trock.)	83,45	13,1	744,0	427,4	25,21
N. Zul. von H (trocken)	115,05	13,1	746,9	394,4	38,70
N. Verpuffung (feucht)	92,85	13,6	746,2	417,1	28,08

Aus diesen Zahlen berechnet sich, wenn man die Annahme den erhaltenen Werthen gemäss macht, die geringe Menge verbrannten Gases sei Grubengas, folgende Zusammensetzung:

CO_2	1,25
CH_4	2,39
O	17,77
N	78,59
	100,00.

[1]) Durch Diffusion der Luft kann in manchen Fällen der Sauerstoffgehalt derselben vergrössert werden, wie z. B. Graham in auffallendster Weise beim Durchgang von Luft durch Kautschuk beobachtet hat.

[2]) Die beiden Arbeiter hatten einige Zeit vorher diesen Platz verlassen.

Dass die bei der Berechnung gemachte Voraussetzung richtig ist, geht aus der folgenden Analyse hervor, welche mit der später gesammelten Luft ausgeführt wurde; der Sauerstoff derselben wurde durch Absorption und auf eudiometrischem Wege bestimmt.

(3)	Beob. Vol.	Temp.	Barom.	Quecks.-Säule üb. d. Wanne.	Corrig. Vol.
		a.			
Angew. Vol. (feucht)	214,3	10,5	734,9	11,9	147,24
N. Abs. der CO_2 (trock.)	205,0	9,6	735,1	21,0	141,42
		α.			
		Absorption mit pyrogallussaurem Kali.			
Angew. Vol. (trocken)	117,4	9,4	747,0	40,2	80,22
N. Abs. des O (trock.)	100,1	8,4	753,8	58,2	67,55
		β.			
		Eudiometrische Bestimmung.			
Angew. Vol. (feucht)	154,85	10,3	735,4	362,4	54,26
Nach Verpuffung mit Knallgas (feucht)	148,8	10,5	735,5	368,3	51,26
N. Abs. der CO_2 (trock.)	144,85	10,0	729,2	372,1	49,90
N. Zul. von H (trocken)	184,85	10,5	731,0	331,9	71,04
Nach Verpuffg. (feucht)	156,2	10,5	731,3	360,8	54,30
		b. (2. Portion.)			
Angew. Vol. (feucht)	136,75	8,4	747,1	19,6	95,15
N. Abs. der CO_2 (trock.)	130,35	8,8	749,8	26,1	91,55

Die Zusammensetzung dieser Luft ist daher folgende:

	a.			b.
		α.	β.	
CO_2	4,05	—	—	3,79
CH_4	—	—	2,65	—
O	—	15,15	15,17	—
N	—	—	78,13	—

Die gewonnenen Zahlen bedürfen kaum eines Commentars; sie dürften beweisen, dass an ungünstig gelegenen Punkten in Kohlenbergwerken, auch wenn in den Haupt-

strecken derselben der trefflichste Wetterzug herrscht, die Luft stagnirt und durch Anwesenheit von Menschen, Brennen der Grubenlichter und sicherlich auch durch den Einfluss der Kohle auf den Sauerstoff auffallend schnell verändert, d. h. verschlechtert wird. Volle Beweiskraft haben natürlich diese Zahlen nicht, weil sie noch vereinzelt dastehen. Eine gründliche chemische Untersuchung der Grubenluft, bei welcher die technischen Rücksichten selbstverständlich nicht vernachlässigt werden dürfen, wäre sehr wünschenswerth im Interesse des gesammten Betriebs und der Gesundheit des Arbeitspersonals.

Die höchst verdienstvolle Abhandlung des Bergraths Pfähler „Wetterführung auf der Königl. Steinkohlengrube Sulzbach-Altenwald bei Saarbrücken“ (veröffentlicht in der Zeitschrift für das Berg-, Hütten- und Salinenwesen) stellt die Schwierigkeiten in das klarste Licht, mit welchen die Ventilation ausgedehnter Grubengebäude verknüpft ist, und lässt keinen Zweifel darüber, dass man gerade in den Gruben des Saardistricts Alles aufbietet, um die gesundheitlich nothwendige Luftcirculation zu ermöglichen. Es wäre von hohem Interesse gewesen, wenn gleichzeitig mit den zahlreichen, von Herrn Pfähler mitgetheilten Versuchen, welche die Geschwindigkeit des Wetterstroms und die davon abhängigen Luftquantitäten feststellen sollten, Analysen der unter wechselnden Bedingungen und an verschiedenen Punkten aufgesammelten Grubenluft ausgeführt worden wären. Man hätte sich gewiss ein vollständigeres Bild von der Wirksamkeit der Ventilationsvorrichtungen in jener Grube machen können. Ob noch besondere lokale Ventilatoren in Thätigkeit treten müssen und können, um ungünstig gelegene Strecken mit frischer Luft zu versorgen, ist dann Sache der Bergtechnik.

Wie ich höre, werden regelmässige Untersuchungen, bei welchen auch der Kohlensäuregehalt der Grubenluft Berücksichtigung findet, schon seit einiger Zeit in der bayerischen Grube Bexbach angestellt, welche auch zum Saardistrikt gehört. Soviel mir bekannt, ist bisher niemals

ein so hoher Kohlensäure- und so geringer Sauerstoffgehalt, wie Analyse (3) ausweist, beobachtet worden.

Vergleicht man die Analysen (2) und (3) in Bezug auf jene beiden Bestandtheile, so erkennt man, dass die Summe derselben nahezu die gleiche ist; man erhält nach (2) 19,02, nach (3) 19,08 (wenn man 3,92 CO_2 im Mittel annimmt). Da nun in atmosphärischer Luft dieser Procentzahl (19,05 O) nur 71,85 p.C. Stickstoff entsprechen, aber 78,59, resp. 78,13 p.C. gefunden wurden, so wird dieser Sauerstoffmangel durch die bekannte Eigenschaft der Steinkohlen, Sauerstoff zu absorbiren, erklärt werden müssen.

Aus dem Wahlschieder Flötze waren mir zwei Kohlenproben gesandt worden, welche ich sofort nach ihrer Ankunft (2 Wochen nachdem sie gebrochen waren) untersuchte. Die erste war einer dem Bläser benachbarten Stelle entnommen und trug folgende Bezeichnung:

> Aus der Grundstrecke der 5. Tiefbausohle des Ostfeldes, 120 Meter tief.

Kohle regelmässig geschichtet, von verwittertem Aussehen, reich an Schwefelkies. Gasentwickelung mässig.

Analyse des Gases:

(4)	Beob. Vol.	Temp.	Barom.	Quecks.-Säule üb. d. Wanne.	Corrig. Vol.
Angew. Vol. (feucht)	197,4	14,4	744,1	28,4	131,92
N. Abs. der CO_2 (trock.)	180,3	14,4	750,1	45,6	120,66
Nach Abs. d. O (trock.)	180,4	15,5	750,4	45,5	120,34
Angew. Vol. (feucht)	82,75	15,6	747,9	434,2	23,52
N. Zul. v. Luft (feucht)	308,9	15,6	747,8	207,7	153,97
N. Zul. von O (feucht)	374,85	16,0	746,9	141,3	209,67
N. Verpuffung (feucht)	333,6	15,4	746,2	182,7	173,85
N. Abs. der CO_2 (trock.)	307,1	15,1	743,2	208,8	155,52
N. Zul. von H (trocken)	500,55	15,4	743,7	16,6	338,38
N. Verpuffung (feucht)	364,85	15,2	744,0	151,9	200,18

Die erhaltenen Zahlen sprechen dafür, dass neben Grubengas eine kleine Menge eines Kohlenwasserstoffs der

Reihe CnH_{2n+2} vorhanden ist; nimmt man C_2H_6 an, so hat das Gas folgende Zusammensetzung:

CO_2	8,51
CH_4	63,86
C_2H_6	3,88
O	0,25
N	23,50
	100,00.

	Berechnete Werthe	Gefundene Werthe
	17,46	17,46
	1,0 C_2H_6 + 16,46 CH_4	
CO_2	18,46	18,33
Contraktion	35,42	35,82
Verbrauchter O	36,42	36,89

Etwa 8 Wochen später wurde dieselbe Kohle in Arbeit genommen; ausser einer Analyse des Gases wurde auch die Menge desselben bestimmt. 100 Grm. lieferten 42 Cc.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

(5)	Beob. Vol.	Temp.	Barom.	Quecks.-Säule üb. d. Wanne.	Corrig. Vol.
Angew. Vol. (feucht)	111,4	9,3	744,8	41,4	74,84
N. Abs. der CO_2 (trock.)	76,2	8,5	748,6	76,8	49,65
N. Abs. d. O (trocken)	75,4	8,5	748,8	78,2	49,04
Angew. Vol. (feucht)	101,35	9,4	749,1	457,0	27,76
N. Zul. v. Luft (feucht)	253,5	9,6	749,1	304,1	106,80
Nach Zul. von O (feucht)	297,7	9,6	749,0	259,7	138,16
N. Verpuffung (feucht)	262,8	9,6	749,0	294,9	113,03
N. Abs. d. CO_2 (trocken)	238,3	8,8	747,5	319,4	98,83
N. Zul. von H (trocken)	337,55	9,3	747,5	221,2	171,80
N. Verpuffung (feucht)	258,65	9,5	747,2	300,1	109,56

Das Gas enthält in 100 Theilen:

CO_2	33,66
CH_4	24,08
C_2H_6	4,72
O	0,81
N	36,73
	100,00.

	Berechnete Werthe	Gefundene Werthe
	12,20	12,20
	$2,0\ C_2H_6 + 10,2\ CH_4$	
CO_2	14,20	14,20
Contraktion	25,40	25,13
Verbrauchter O	27,40	27,13

Die Resultate der Analysen (4) und (5) haben insoweit etwas Ueberraschendes, als das Gas einen wenn auch geringen Gehalt an einem höheren Kohlenwasserstoff aufweist, während der Bläser nach der Analyse (1) nur Grubengas enthielt.

Ich glaube die Erklärung dieser Erscheinung in der Leichtigkeit, mit welcher das Grubengas von der Kohle abgegeben wird, zu erblicken, während Aethylwasserstoff in gewisser Weise fester gebunden ist. Ich erinnere in dieser Beziehung an meine mit einigen Zwickauer Kohlen gemachten Versuche[1]), welche die eben besprochene Verschiedenheit beider Gase illustriren.

Vergleicht man die Analyse (4) und (5) mit einander, so zeigt sich, dass der Gehalt an C_2H_6 relativ zugenommen hat, während eine bedeutende Abnahme des CH_4 erfolgt ist. Nach (4) enthalten 100 Theile der Kohlenwasserstoffe

5,7 C_2H_6 und 94,3 CH_4, nach (5)
16,4 „ „ „ 83,6 „

Mit der Verminderung der Kohlenwasserstoffe in (5) steht die Zunahme der CO_2 in engem Zusammenhange, eine Beobachtung, welche ich schon oft bei meinen früheren Untersuchungen gemacht habe.

Wir sind in gewisser Weise berechtigt, aus der Grösse und Schnelligkeit dieser Zunahme auf die grössere oder geringere Verwitterungsfähigkeit der Kohlen zu schliessen.

Die zweite demselben Flötze entnommene Kohle war auf der Grundstrecke der 7. Tiefbausohle des neuen Westfeldes (152 Meter tief) gebrochen. Ihr Aussehen war im

[1]) Nachtrag zu den Versuchen mit Zwickauer Kohlen. Dies. Journ. [2], 5, 421.

Allgemeinen dem der anderen Kohle ähnlich; nur war sie weniger hart, und arm an Schwefelkies. Sie wurde gleichzeitig mit jener untersucht.

Analyse des Gases:

(6)	Beob. Vol.	Temp.	Barom.	Quecks.-Säule üb. d. Wanne.	Corrig. Vol.
Angew. Vol. (feucht)	185,1	14,7	743,7	37,9	121,81
N. Abs. der CO_2 (trock.)	173,0	13,9	754,0	50,0	115,90
Nach Abs. d. O (trocken)	172,7	13,4	753,3	48,9	115,96
Angew. Vol. (feucht)	89,3	14,0	754,0	469,1	21,37
N. Zul. v. Luft (feucht)	266,5	14,2	754,0	291,2	114,18
Nach Zul. v. O (feucht)	308,85	14,2	754,0	248,6	144,83
N. Verpuffung (feucht)	262,8	14,3	753,9	295,0	111,58
N. Abs. der CO_2 (trock.)	233,2	14,8	755,9	325,4	95,23
N. Zul. von H (trocken)	306,6	15,2	756,5	252,9	146,27
N. Verpuffung (feucht)	238,8	15,2	757,3	320,9	95,80

Die erhaltenen Zahlen zeigen, dass in diesem Gase als brennbarer Bestandtheil nur Grubengas vorhanden war. In 100 Theilen sind enthalten:

CO_2	4,85
CH_4	72,88
O	—
N	22,27
	100,00.

Was die Lagerungsverhältnisse des Wahlschieder Flötzes anbetrifft, so besitze ich darüber folgende Angaben: Im Hangenden und Liegenden ist dasselbe von festem geschlossenem Schiefer umgeben; es hat einen regelmässigen Verlauf, ist also nicht durch Sprünge verworfen. Die untersuchten Kohlen stammen von neu gebauten Strecken.

B. Schwalbacher Flötz.

Aus derselben Grube standen mir noch vier Kohlenproben, welche verschiedenen Abtheilungen, resp. Arbeitspunkten des Schwalbacher Flötzes entnommen waren,

zu Gebot. Die dasselbe begleitenden Gesteine sind wesentlich die nämlichen, wie bei dem Wahlschieder Flötze; auch sein Verlauf ist ein ungestörter. Die Proben I und III sind Abbaufeldern, welche schon seit einigen Jahren aus- und vorgerichtet sind, II und IV neuen Strecken entnommen.

I. Aus den Abbauarbeiten über der 5. Tiefbausohle, westl. Wetterstrecke 6, Ostfeld. (Aus einer Tiefe von 116 Met.)

Die Kohle war deutlich geschichtet, nicht sehr hart und verhältnissmässig arm an Schwefelkies. (Zeit der Verarbeitung: 3 Wochen nach der Förderung.)

Bei der Analyse wurden folgende Zahlen erhalten:

(7)	Beob. Vol.	Temp.	Barom.	Quecks.-Säule üb. d. Wanne.	Corrig. Vol.
Angew. Vol. (feucht)	165,7	14,8	756,4	22,7	113,36
N. Abs. der CO_2 (trock.)	162,5	13,2	762,2	64,3	108,18
Absorption mit pyrogallussaurem Kali.					
Angew. Vol. (trocken)	100,5	14,5	761,7	72,7	65,76
Nach Abs. (trocken)	109,4	11,5	741,6	118,1	65,46
Angew. Vol. (feucht)	86,65	11,2	743,6	432,1	25,10
N. Zul. v. Luft (feucht)	337,55	11,2	744,2	180,2	179,67
Nach Zul. v. O (feucht)	373,8	11,4	744,4	144,1	211,78
N. Verpuffung (feucht)	339,15	11,6	744,2	179,4	180,44
N. Abs. der CO_2 (trock.)	317,65	9,6	734,2	200,9	163,65
Nach Zul. v. H (trocken)	414,2	8,8	749,3	104,9	258,58
Nach Verpuffg. (feucht)	315,45	9,6	750,7	203,5	164,04

Die gewonnenen analytischen Daten sprechen für folgende procentische Zusammensetzung des Gases:

CO_2	4,57
CH_4	51,84
C_2H_6	5,92
O	0,26
N	37,41
	100,00.

	Gefunden	Berechnet
$CH_4 + C_2H_6$	15,23	15,23
		$1{,}56\ C_2H_6 + 13{,}67\ CH_4$
CO_2	16,79	16,79
Contraktion	31,34	31,24
Verbr. O	32,90	32,80

5—6 Wochen, nachdem dies Gas aufgesammelt war, wurde ein anderes Stück derselben Kohle auf die eingeschlossenen Gase geprüft. 100 Grm. lieferten 32 Cc. Gas.

Da in die eudiometrische Bestimmung sich ein Fehler eingeschlichen haben muss, theile ich nur die absorptiometrische ausführlich mit, welche dadurch interessant ist, dass sie eine ausserordentliche Kohlensäurezunahme constatirt.

(8)	Beob. Vol.	Temp.	Barom.	Quecks.-Säule üb. d. Wanne.	Corr. Vol.
Angew. Vol. (feucht)	149,6	10,5	747,2	79,2	94,86
N. Abs. d. CO_2 (trocken)	81,8	9,8	748,9	147,5	47,50
Nach Abs. d. O (trocken)	80,8	9,5	739,6	148,2	46,18

Nach der allerdings unzuverlässigen eudiometrischen Analyse wurden 15,04 p.C. Kohlenwasserstoffe gefunden. Wäre dieser Gehalt der richtige, so hätte das Gas folgende Zusammensetzung:

CO_2	—	49,95
$(C_2H_6 + CH_4)$	—	(15,04)
O	—	1,39
(N)	—	(33,62)
		100,00.

Der Zuwachs an Kohlensäure in (8) ist bei Vergleich mit (7) so bedeutend, dass man auf eine höchst lebhafte Oxydation im Innern der Kohlen schliessen muss. Leider habe ich versäumt, den Gasgehalt der frischeren Kohle zu bestimmen; ich zweifle nicht, dass derselbe erheblich grösser gewesen ist, als die Gasmenge der zuletzt untersuchten Probe.

II. Aus der Grundstrecke der 7. Tiefbausohle bei Wetterstrecke 6, Ostfeld (156 Met. Tiefe).

Die Kohle, bröcklich, von verwittertem Aussehn, mit Schwefelkies reichlich durchsetzt, wurde 3 bis 4 Wochen, nachdem sie gebrochen war, untersucht; 100 Grm. ergaben 19 Cc. Gas.

Analyse des Gases:

(9)	Beob. Vol.	Temp.	Barom.	Quecks.-Säule üb. d. Wanne.	Corrig. Vol.
Angew. Vol. (feucht)	135,7	9,6	734,8	10,0	93,83
N. Abs. d. CO_2 (trocken)	82,2	8,7	749,8	32,2	57,13
N. Abs. d. O (trocken)	86,7	9,3	746,6	78,2	56,04
		a.			
Angew. Vol. (feucht)	99,05	8,6	754,6	455,3	27,94
Nach Zul. v. O (feucht)	188,6	8,7	754,6	365,1	69,66
N. Verpuffung (feucht)	130,2	9,0	754,4	425,1	40,43
N. Abs. der CO_2 (trock.)	80,4	8,5	750,7	475,9	21,43
N. Zul. v. H. (trocken)	209,7	7,9	748,0	345,5	82,03
N. Verpuffung (feucht)	178,1	8,6	746,5	376,8	62,40
		Absorption mit Schwefelsäure.			
Angew. Vol. (trocken)	41,35	8,2	745,8	111,4	25,47
Nach Abs. (trocken)	41,45	8,3	743,5	111,3	25,43
		b.			
Angew. Vol. (feucht)	81,3	8,9	744,5	474,4	20,60
N. Zul. v. Luft (feucht)	207,5	9,1	744,7	347,0	78,13
N. Zul. von O (feucht)	246,9	9,1	745,0	307,7	102,43
N. Verpuffung (feucht)	212,4	9,4	745,1	342,2	80,92
N. Abs. der CO_2 (trock.)	184,1	10,3	749,9	370,5	67,31
N. Zul. von H (trocken)	245,3	11,1	751,1	308,5	104,33
Nach Verpuffg. (feucht)	196,3	11,1	751,2	357,5	72,42

Die eben mitgetheilten Analysen beweisen, dass kein durch rauchende Schwefelsäure absorbirbarer Bestandtheil in dem Gase enthalten war. Denn abgesehen davon, dass keine Absorption wahrzunehmen war, stimmen die vor und

nach der Behandlung mit Schwefelsäure gemachten eudiometrischen Bestimmungen a. und b. untereinander überein. Nach a. wurden gefunden 28,38 p.C., nach b. 27,85 p.C. Kohlenwasserstoffe, im Mittel 28,12 p.C. Die erhaltenen analytischen Daten führen zu der folgenden (mittleren) procentischen Zusammensetzung:

CO_2	38,05
CH_4	15,06
C_2H_6	13,06
O	1,16
N	32,67
$C_n H_{2n}$	—
	100,00.

	a.		b.	
	Berechnet	Gefunden	Berechnet	Gefunden
$CH_4 + C_2H_6$	12,92	13,05	9,54	9,44
Gebildete CO_2	18,92	19,00	13,97	13,61
Contraktion	28,84	29,23	21,29	21,51
Verbr. O	34,84	35,18	25,72	25,68

III. Aus den Abbauarbeiten über der 5. Tiefbausohle des neuen Westfeldes (Tiefe: 110 Meter).

Die Kohle war von ziemlich harter, regelmässig geschichteter Struktur; 100 Grm. derselben enthielten 25 Cc. Gas; (sie hatte etwa 5 Wochen gelegen, ehe sie in Arbeit genommen wurde.)

Von dem Gas wurde eine eudiometrische Bestimmung vor Absorption mit Schwefelsäure a. und eine nach derselben b. ausgeführt.

(10)	Beob. Vol.	Temp.	Barom.	Quecks.-Säule üb. d. Wanne.	Corrig. Vol.
Angew. Vol. (feucht)	129,9	12,4	746,9	41,9	86,27
N. Abs. d. CO_2 (trock.)	95,3	12,8	745,3	77,2	60,82
N. Abs. d. O. (trocken)	91,5	13,0	746,9	81,1	58,15

(10)	Beob. Vol.	Temp.	Barom.	Quecks.-Säule üb. d. Wanne.	Corrig. Vol.
		a.			
Angew. Vol. (feucht)	72,3	12,8	741,0	436,7	20,26
N. Zul. von O (feucht)	130,55	11,8	738,8	377,9	43,88
N. Zul. v. Luft (feucht)	246,75	11,9	738,5	261,3	110,38
N. Verpuffung (feucht)	225,55	11,8	736,7	282,6	95,96
N. Abs. d. CO_2 (trock.)	204,0	11,0	745,0	303,8	86,52
Nach Zul. v. H. (trock.)	301,4	10,0	748,9	206,8	157,62
N. Verpuffung (feucht)	222,75	10,4	747,3	286,5	96,86
		Absorption mit Schwefelsäure.			
Angew. Vol. (trocken)	55,2	10,1	735,5	113,5	33,10
Nach Abs. (trocken)	55,5	9,8	730,0	113,2	33,05
		b.			
Angew. Vol. (feucht)	106,3	10,5	731,0	449,0	27,89
N. Zul. v. Luft (feucht)	223,7	10,5	731,3	330,9	84,21
N. Zul. v. O (feucht)	244,2	9,9	746,6	310,1	100,72
N. Verpuffung (feucht)	211,4	10,0	746,7	343,0	80,45
N. Abs. d. CO_2 (trock.)	182,8	8,6	753,7	372,6	67,54
N. Zul. von H (trocken)	232,8	8,8	753,8	321,9	97,41
N. Verpuffung (feucht)	217,3	9,0	753,5	337,3	85,75

Auch diese Analysen (10) führen zu dem Resultat, welches (9) ergeben hat. Das Gas ist frei von einem Kohlenwasserstoff der Reihe C_nH_{2n}, wie aus der Uebereinstimmung von a. und b. hervorgeht.

Procentische Zusammensetzung des Gases:

		a.	b.
CO_2	29,50	—	—
$C_2H_6 + CH_4$	—	21,92	21,26
O	3,09	—	—
N	—	45,49	46,15

Legen wir die Analyse a. zu Grunde, nach welcher die gefundenen 21,92 p.C. sich auflösen in 9,48 C_2H_6 und 12,44 CH_4 und berechnen b. nach a, so erhalten wir allseitig gut stimmende Werthe, wie folgende Zusammenstellung lehrt:

	a. Berechnet	Gef.	b. Berechnet	Gef.
	6,59	6,59	9,10	8,80
	$2{,}85\ C_2H_6 + 3{,}74\ CH_4$		$3{,}92\ C_2H_6 + 5{,}18\ CH_4$	
CO_2	9,44	9,44	13,02	12,91
Contraktion	14,60	14,42	20,16	20,27
Verbr. O	17,45	17,27	24,08	24,38

IV. Aus der (im Abteufen begriffenen) Wetterstrecke Nr. I unterhalb der 7. Tiefbausohle des neuen Westfeldes (Tiefe: 148 Meter.

Verarbeitung der Kohle: etwa 4 Wochen nach ihrer Förderung. Dieselbe, unregelmässig geschichtet, zeigt auf ihren Bruchflächen zahlreiche Verwitterungsprodukte (von Schwefelkies); 100 Grm. lieferten 22,5 Cc. Gas.

Analyse des Gases:

(11)	Beob. Vol.	Temp.	Barom.	Quecks.-Säule üb. d. Wanne.	Corrig. Vol.
Angew. Vol. (feucht)	147,1	12,5	742,1	15,7	100,66
N. Abs. d. CO_2 (trock.)	126,1	11,5	741,6	36,4	85,34
N. Abs. d. O (trocken)	125,4	11,7	741,9	37,2	84,75
Angew. Vol. (feucht)	112,15	11,2	743,6	441,0	31,54
N. Zul. v. Luft (feucht)	359,6	11,2	744,2	191,6	187,47
N. Zul. v. O (feucht)	406,7	11,4	744,4	144,2	230,38
N. Verpuffung (feucht)	364,4	11,6	744,2	186,4	191,42
N. Abs. d. CO_2 (trock.)	338,55	9,6	734,2	212,3	170,69

Obwohl die Sauerstoffbestimmung verunglückte und somit die Analyse unvollständig blieb, glaube ich doch den in diesem Gase enthaltenen brennbaren Bestandtheil als Grubengas ansprechen zu dürfen, da der erhaltenen Contraktion 38,96 — 19,48 CO_2 entsprechen sollen, während 19,73 gefunden wurden. Demnach enthält das Gas in 100 Theilen:

CO_2	15,22
CH_4	52,12
O	0,56
N	32,10
	100,00.

Hiermit wurden die Versuche mit Kohlen aus der Grube Kronprinz abgeschlossen.

II. Kohlen der Grube Geislautern.

Die mir von Herrn Dir. Maass freundlichst gemachten Mittheilungen über die Flötze Nr. 4, 5 und 6 dieser Grube, welchen die Proben I, II und III entnommen waren, lasse ich hier folgen:

Die Flötze sind vielfach verworfen und in der Lagerung gestört, sie sind auf beiden Seiten von Schieferthon begleitet. Die Proben I und III stammen von neuen Strecken.

I. Flötz Nr. 4, aus der Grundstrecke der 2. Tiefbausohle zwischen den Sprüngen Kastor und Pollux (aus einer Tiefe von 88 Meter).

Die Kohle, von sehr verwittertem Aussehen, aber deutlicher Schichtung, wurde etwa 6 Wochen, nachdem sie gebrochen war, verarbeitet. 100 Grm. gaben 26,0 Cc. Gas.

Analyse des Gases:

(12)	Beob. Vol.	Temp.	Barom.	Quecks.-Säule üb. d. Wanne.	Corrig. Vol.
Angew. Vol. (feucht)	142,4	11,4	735,8	7,2	98,23
N. Abs. d. CO_2 (trock.)	117,3	10,4	745,9	43,4	79,38
N. Abs. d. O (trocken)	114,4	9,8	746,8	35,8	78,43
Angew. Vol. (feucht)	94,6	10,0	739,3	458,8	24,77
N. Zul. v. Luft (feucht)	305,7	10,1	739,0	246,3	142,53
N. Zul. v. O (feucht)	350,5	10,2	738,1	201,5	178,16
N. Verpuffung (feucht)	318,7	10,2	737,2	233,1	152,02
N. Abs. d. CO_2 (trock.)	296,1	10,3	741,4	256,2	138,45
N. Zul. v. H (trocken)	439,25	10,5	735,0	112,5	263,31
N. Verpuffung (feucht)	334,7	10,7	735,0	217,1	163,68

Die erhaltenen Daten stimmen für folgende procentische Zusammensetzung:

CO_2	19,19
CH_4	37,94
C_2H_6	3,22
O	0,97
N	38,68
	100,00.

	Berechnet	Gefunden
	12,77	12,67
	$1{,}0\ C_2H_6 + 11{,}77\ CH_4$	
CO_2	13,77	13,57
Contraktion	26,04	26,14
Verbr. O	27,04	27,04

II. Flötz Nr. 5, aus den Abbauarbeiten über der Theilungsstrecke Nr. 1 der 2. Tiefbausohle südlich des Kastorsprunges (Tiefe: 40 Met.)

Unregelmässig geschichtete, schwefelkiesreiche Kohle (beinahe Russkohle). 100 Grm. lieferten 21,2 Cc. Gas (Zeit der Verarbeitung: 8 Wochen etwa nach Förderung).

Analyse des Gases:

(13)	Beob. Vol.	Temp.	Barom.	Quecks.-Säule üb. d. Wanne.	Corrig. Vol.
Angew. Vol. (feucht)	134,4	8,5	745,1	31,0	92,00
N. Abs. d. CO_2 (trock.)	90,4	8,3	749,8	75,2	59,19
N. Abs. d. O (trocken)	87,4	8,4	745,1	78,1	56,56
Angew. Vol. (feucht)	78,75	9,3	745,0	438,0	22,72
N. Zul. v. Luft (feucht)	189,75	9,5	745,0	326,1	75,19
N. Zul. v. O (feucht)	217,25	9,6	744,8	298,7	91,76
N. Verpuffung (feucht)	200,65	9,7	744,4	315,1	81,44
N. Abs. d. CO_2 (trock.)	185,75	8,9	748,6	330,1	75,28
N. Zul. v. H (trocken)	288,75	9,0	748,2	226,8	145,75
N. Verpuffung (feucht)	225,3	9,0	748,1	290,0	98,07

Absorption mit rauch. Schwefelsäure.

Angew. Vol. (trocken)	43,5	7,9	748,0	110,0	26,98
Nach Abs. (trocken)	43,1	6,4	751,1	110,4	27,01

Nach dieser Analyse enthielt das Gas keinen durch Schwefelsäure absorbirbaren Bestandtheil, wohl aber neben Grubengas Aethylwasserstoff.

CO_2	35,66
CH_4	9,46
C_2H_6	3,61
O	2,63
N	48,64
	100,00.

	Berechnet	Gefunden
	4,83	4,83
	$1,33\ C_2H_6 + 3,50\ CH_4$	
CO_2	6,16	6,16
Contraktion	10,32	10,32
Verbr. O	11,65	11,65

III. Flötz Nr. 6, aus der Grundstrecke der 2. Tiefbausohle, zwischen den Sprüngen Kastor und Pollux (Tiefe: 96 Meter).

Die deutlich geschichtete, nicht sehr harte Kohle wurde etwa 6 Wochen nach ihrer Förderung untersucht; 100 Grm. lieferten 53 Cc. Gas.

Analyse desselben:

(14)	Beob. Vol.	Temp.	Barom.	Quecks.-Säule üb. d. Wanne.	Corrig. Vol.
Angew. Vol. (feucht)	127,2	13,4	748,2	92,4	78,12
N. Abs. d. CO_2 (trock.)	96,9	12,8	745,3	121,8	57,71
N. Abs. d. O (trocken)	96,7	13,2	746,5	131,1	56,77
Angew. Vol. (feucht)	123,0	12,8	741,0	438,6	34,24
N. Zul. v. O (feucht)	204,4	11,8	738,8	357,0	72,79
N. Zul. v. Luft (feucht)	319,0	11,9	738,5	242,1	148,56
N. Verpuffung (feucht)	244,5	11,8	736,7	316,9	95,98
N. Abs. d. CO_2 (trock.)	192,5	11,0	745,0	368,0	69,76

Aus diesen Daten wird folgende procentische Zusammensetzung berechnet:

CO_2	26,12
CH_4	55,65
O	1,20
N	17,03
	100,00.

III. Kohlen der Grube Gerhard bei Louisenthal.

Aus dieser Grube standen mir drei Proben zur Verfügung, welche den Flötzen Anna (I), Sophie (II) und

Max (III) des Albertschachtes entnommen waren. Die äussere Beschaffenheit dieser Kohlen war wesentlich dieselbe. Alle zeigten kaum eine Spur von Schichtung, waren sehr hart und von glänzendem, muschligem Bruch. Sämmtliche Proben wurden etwa 4 bis 5 Wochen, nachdem sie gebrochen waren, in Arbeit genommen.

Zur Charakteristik der drei Flötze mögen folgende, mir gütigst mitgetheilte Angaben dienen: „Die Flötze I und II haben Schieferthon und Sandstein zum Hangenden und Liegenden; II lagert in einem saigern Abstand von 7 Lachter unter I. Das Flötz III liegt 6 Lachter unter II und hat festes Conglomerat zum Hangenden, Schieferthon und Sandstein zum Liegenden. — Sämmtliche Flötze sind stark mit schlagenden Wettern behaftet und vielfach durch Sprünge verworfen. — Die Flötze I bis III liegen circa 100 Lachter weiter im Liegenden der Gerhardgrubenflötze, wo s. Z. G. Bischof einen Wetterbläser aufsammelte."

In demselben Schachte hatte ich, wie schon in der Einleitung bemerkt, an einer Stelle, welche starke Ansammlungen von Schlagwettern zeigte, diese aufgefangen. Die Analyse derselben, welche entscheiden sollte, ob Grubengas allein oder auch andere Kohlenwasserstoffe vorhanden seien, will ich zuerst mittheilen.

(15)	Beob. Vol.	Temp.	Barom.	Quecks.-Säule üb. d. Wanne.	Corrig. Vol.
Angew. Vol. (feucht)	107,0	11,4	750,0	52,0	70,67
N. Abs. d. CO_2 (trock.)	105,3	11,2	748,3	54,0	70,23
Absorption mit pyrogallussaurem Kali.					
Angew. Vol. (trocken)	137,2	11,5	745,8	21,2	95,40
Nach Abs. (trocken)	120,4	11,3	747,1	38,4	81,96
Angew. Vol. (feucht)	82,95	12,2	748,1	435,8	23,96
N. Zul. v. O (feucht)	130,85	12,2	748,1	387,6	43,83
N. Verpuffung (feucht)	100,75	12,2	748,2	418,0	30,82
N. Abs. d. CO_2 (trock.)	82,75	12,0	746,2	435,9	24,59
N. Zul. v. H (trocken)	139,5	12,3	746,2	378,9	49,03
N. Verpuffung (feucht)	94,25	12,4	746,4	424,5	28,07

Das Gas bestand in 100 Theilen aus:

CO_2	0,62
CH_4	22,52
O	14,01
N	62,85
	100,00

Die gewonnenen analytischen Daten lassen keinen Zweifel darüber, dass nur Grubengas ohne Beimengung anderer Kohlenwasserstoffe in dem schlagenden Wetter vorhanden war.

	Gefunden	Berechnet
CH_4	6,32	6,32
CO_2	6,23	6,32
Contraction	13,01	12,64
Verbr. O	12,92	12,64

Was das Verhältniss des Sauerstoffs zu dem Stickstoff in dem Gase anbelangt, so finden wir auch hier, wie in den Analysen (2) und (3) der Grubenluft einen erheblichen Ueberschuss von Stickstoff: ein Moment, welches bei späteren Untersuchungen von Grubenluft ganz besondere Beachtung verdient. (Gefunden wurden 62,85 p.C. N. welchen für atmosphärische Luft 16,65 p.C. O entsprechen würden, während 14,01 erhalten wurden.)

Was die Kohlen dieser Flötze betrifft, so erstreckt sich die Aehnlichkeit untereinander nicht nur auf ihre Structur, sondern auch auf die Qualität der eingeschlossenen Gase.

Die untersuchten 3 Proben waren aus einer Tiefe von circa 150 Meter genommen.

I. 100 Grm. lieferten 188 Cc. Gas.

Analyse des Gases:

(16)	Beob.-Vol.	Temp.	Barom.	Quecks.-Säule üb. d. Wanne.	Corrig.-Vol.
Angew. Vol. (feucht)	146,8	8,2	746,5	25,7	101,57
N. Abs. der CO_2 (trock.)	146,5	8,2	739,2	25,3	101,54
N. Abs. des O (trocken)	146,6	8,3	739,1	25,3	101,58

Absorption mit rauch. Schwefelsäure.

Angew. Vol. (trocken)	114,55	8,5	739,0	60,8	75,35
Nach Absorpt. (trock.)	114,15	8,8	740,6	59,6	75,30

Eudometrische Bestimmung.

Angew. Vol. (feucht)	69,8	8,6	743,5	448,2	19,42
N. Zul. v. Luft (feucht)	287,45	9,1	744,7	230,1	140,76
Nach Zul. v. O (feucht)	327,6	9,1	745,0	190,0	173,23
Nach Verpuffg. (feucht)	282,95	9,4	745,1	234,7	137,21
N. Abs. der CO_2 (trock.)	255,1	10,3	749,9	262,3	119,86
Nach Zul. von H (trock.)	331,5	11,1	751,1	186,1	179,99
Nach Verpuffg. (feucht)	249,0	11,1	751,2	286,5	113,15

Zusammensetzung des Gases:

CO_2	—	Spur
CH_4	—	91,76
O	—	0
N	—	8,24
$C_n H_{2n}$	—	0
		100,00

II. 100 Grm. lieferten 158 Cc. Gas.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

(17)	Beob.-Vol.	Temp.	Barom.	Quecks.-Säule üb. d. Wanne.	Corrig.-Vol.
Angew. Vol. (feucht)	133,4	11,6	745,9	32,0	90,05
N. Abs. d. CO_2 (trocken)	130,6	11,6	747,5	41,9	88,40
Angew. Vol. (feucht)	116,35	12,0	747,9	439,2	33,25
N. Zul. v. Luft (feucht)	445,0	12,1	748,1	109,2	267,78
Nach Zul. v. O (feucht)	480,3	12,1	748,1	73,9	305,25
Nach Verpuffg. (feucht)	420,85	12,1	748,2	132,9	243,73
N. Abs. d. CO_2 (trocken)	385,4	11,9	746,2	167,9	213,57
Nach Zul. v. H. (trocken)	456,0	12,3	746,2	97,3	283,15
Nach Verpuffg. (feucht)	382,0	12,4	746,4	170,9	206,46

Das Gas enthielt demnach in 100 Theilen:

CO_2	1,83
CH_4	90,79
N	7,38
	100,00

III. Aus 100 Grm. wurden 180 Cc. Gas erhalten.

Analyse des Gases:

(18)	Beob.-Vol.	Temp.	Barom.	Quecks.-Säule üb. d. Wanne.	Corrig.-Vol.
Angew. Vol. (feucht)	179,7	11,1	750,9	41,8	120,76
N.Abs. d. CO_2 (trocken)	173,0	11,0	752,1	47,0	117,26
Angew. Vol. (feucht)	90,4	11,5	750,9	464,4	23,98
N. Zul. v. Luft (feucht)	345,5	11,4	750,4	208,0	176,53
Nach Zul. v. O (feucht)	404,25	11,4	748,3	148,5	228,88
Nach Verpuffg. (feucht)	355,6	11,7	748,1	197,3	184,36
N.Abs. d. CO_2 (trocken)	326,55	11,7	745,8	227,3	162,36
N. Zul. von H (trocken)	448,75	11,4	747,1	103,9	277,08
Nach Verpuffg. (feucht)	323,6	11,8	747,5	230,1	157,31

100 Theile des Gases bestanden aus:

CO_2	—	2,90
CH_4	—	89,93
N	—	7,17
		100,00

Die Gase aus allen 3 Proben besassen einen, wenn auch nicht starken, aber specifisch scharfen Geruch. Durch die Analysen war jedoch keinerlei fremder Bestandtheil aufzufinden. Die Zahlenwerthe stimmen jedesmal für reines Grubengas.

Man wird durch Quantität und Qualität der in diesen Kohlen eingeschlossenen Gase an die von mir untersuchten Kohlen des Durham-Distrikts[1]) erinnert. Wie bei diesen geht die sehr bedeutende Gasmenge dieser Saarkohlen mit dem reichen Gehalt an Grubengas Hand in Hand. Besonders beachtenswerth ist, dass dieselben die Structur, Härte etc. mit jenen englischen Kohlen gemein haben. Ohne Zweifel ist die äussere Beschaffenheit von wesentlichster Bedeutung für die Menge der eingeschlossenen Gase.

Es schien mir von einigem Interesse, das specifische Gewicht gerade dieser Kohlen aus der Grube Gerhard, und

[1]) Dies Journ. (2) 5, 410.

zwar in frischem und entgastem Zustande, zu bestimmen. Zu diesem Zwecke bediente ich mich eines cylindrischen Gefässes von Messingblech (Inhalt circa 20 Cc.), dessen Boden und gut schliessender Deckel aus feinstem Drahtnetz bestanden. Die zu prüfenden Kohlen wurden in kleinen Stücken in diesem Körbchen gewogen (jedesmal etwa 12 Grm.). Da die Wage mit Genauigkeit Differenzen von 0,05 Grm. angab, sind die gefundenen spec. Gewichte nur bis zur zweiten Decimale brauchbar. An dem Bügel, mittelst dessen das Gefäss an den Wagebalken aufgehängt wurde, war eine Marke angebracht, welche mit dem Niveau des Wassers zusammenfiel, wenn die Wage im Gleichgewicht war. Zunächst wurde das spec. Gewicht der resp. Kohle in Wasser von 20° bestimmt, nachdem das Körbchen mit Kohlen tüchtig im Wasser geschüttelt war. Sodann wurde das Wasser längere Zeit im Kochen erhalten, das Körbchen in demselben öfter geschüttelt, und das Gewicht nach dem Erkalten bestimmt. Der Gewichtsverlust, welchen das Messinggefäss leer unter gleichen Bedingungen erlitt, war vorher durch mehrere Versuche festgestellt worden.

Folgende Werthe wurden erhalten:

Kohle I.

a.

Spec. Gewicht der gashaltigen Kohle	: 1,27
„ „ „ Kohle nach dem Kochen	: 1,26

b.

Spec. Gewicht der frischen Kohle	: 1,28
„ „ „ Kohle nach dem Kochen	: 1,29
„ „ „ Kohle n. nochm. Kochen	: 1,29

Kohle II.

a.

Spec. Gewicht der frischen Kohle	: 1,314
„ „ „ entgasten Kohle	: 1,309

b.

Spec. Gewicht der frischen Kohle	: 1,297
„ „ „ entgasten Kohle	: 1,301

Kohle III.

Spec. Gewicht der frischen Kohle : 1,332
„ „ „ entgasten Kohle : 1,335

Der Umstand, dass sich kaum ein Unterschied zwischen dem spec. Gewicht der gashaltigen und dem der von Gasen möglichst befreiten findet, verliert das Auffallende, wenn man annimmt, dass die Klüfte und Sprünge, durch welche das Gas entweicht, so fein sind, dass das Wasser nicht eindringen kann. Daraus würde zu folgern sein, dass eine Kohle nie vollständig in siedendem Wasser entgast werden kann.

Vor Abschluss dieser Mittheilung wird es zweckmässig sein, sämmtliche analytische Resultate übersichtlich zusammenzustellen:

Nummer der Analysen. Zeit der Verarbeitung.	CO_2	CH_4	C_2H_6	O	N	100Grm. lieferten Gas Cc.
Grube Kronprinz						
A. Wahlschieder Flötz		23,06			60,85	
Bläser (1)	0	23,57	—	16,09	60,34	
Grubenluft (2) und (3)	1,25	2,39	—	17,77	78,59	
	4,05	2,65	—	15,17	78,13	
(4) (2 Wochen)	8,51	63,86	3,88	0,25	23,50	—
(5) (10 Wochen)	33,66	24,08	4,72	0,81	36,73	42,0
(6) (2 Wochen)	4,85	72,88	—	0	22,27	—
Schwalbacher Flötz.						
(7) (3 Wochen)	4,57	51,84	5,92	0,26	37,41	—
(8) (5 bis 6 Wochen	49,95	(15,04)		1,39	(33,62)	32,0
(9) (3 bis 4 Wochen)	38,05	15,06	13,06	1,16	32,40	19,0
(10) (5 Wochen)	29,50	12,44	9,48	3,09	45,49	25,0
(11) (4 Wochen)	15,22	52,12	—	0,56	32,10	22,5
Grube Geislautern.						
Flötz Nr. 4 (12) (6 Woch.)	19,19	37,94	3,22	0,97	38,68	26,0
Flötz Nr. 5 (13) (8 Woch.)	35,66	9,46	3,61	2,63	48,64	21,2
Flötz Nr. 6 (14) (6 Woch.)	26,12	55,65	—	1,20	17,03	53,0
Grube Gerhard.						
Schlagendes Wetter (15)	0,62	22,52	—	14,01	62,85	—
Fl. Anna (16) (4 bis 5 Woch.)	Spur	91,76	—	—	8,24	188,0
„ Sophie (17) (4 bis 5 Woch.)	1,83	90,79	—	—	7,38	158,0
„ Max (18) (4 bis 5 Woch.)	2,90	89,93	—	—	7,27	180,0

Ich glaube durch die oben mitgetheilten Versuche, die Bischof'schen Analysen als in hohem Grade unwahrscheinlich hingestellt zu haben. Seine Methode, durch Absorption mit Chlor die schweren Kohlenwasserstoffe zu bestimmen, konnte keine genauen Resultate ergeben. Die Abwesenheit von Kohlenwasserstoffen der Reihe $C_n H_{2n}$ ist nach meinen Analysen constatirt. Das Auftreten solcher Gase bei Grubenbränden ist noch zu beweisen.

Eine andere Frage ist die, ob in den von Bischof untersuchten Grubengasen möglicherweise eine geringe Menge Aethylwasserstoff enthalten war. Obwohl ich in den verschiedenen Grubenexhalationen (s. Anal. (1) (2) (3) und (15)) niemals diesen Gemengtheil gefunden habe, ist doch, da derselbe in einigen Kohlen auftritt, die Möglichkeit seines Vorkommens in den Grubengasen nicht ausgeschlossen.

Die Beziehungen zwischen Gasmenge und Gehalt an Grubengas sind schon bei den Kohlen der Grube Gerhard (Anal. (16), (17), (18)) erörtert worden.

Kohlensäure und Kohlenwasserstoffe ergänzen sich gegenseitig wenigstens annähernd, sie sind in gewisser Weise complementär. Dies Verhalten findet die einfachste Erklärung dadurch, dass Kohlensäure durch Oxydation der Kohlenwasserstoffe, besonders des Grubengases, entsteht. (Vergl. Anal. (4) und (5), (7), (8)).

Während die Kohlen der Gruben Kronprinz und Geislautern mehr oder weniger das Gepräge der Verwitterung an sich tragen, welche sich (ausser in den Verwitterungsproducten) in der schnellen Zunahme des Kohlensäuregehalts der Gase abspiegelt, zeigten die Kohlen der Grube Gerhard, obwohl sie 4 bis 5 Wochen gelegen hatten, keine Spur der Verwitterung. Ihre Härte und unregelmässige Structur unterscheidet sie erheblich von den Kohlen der beiden anderen Gruben, welche theilweise bröcklich, alle regelmässig geschichtet, dem Eindringen der Luft keinen Widerstand leisten konnten.

Die Oxydation der Kohlen in den Gruben trägt sicherlich dazu bei, die Luft in denselben zu verschlech-

tern. Abgesehen davon, dass ein Theil des Sauerstoffs ihr entzogen wird, erhält sie noch zum Ersatz für den Verlust ein irrespirables Gas zurück. — Durch die Analysen der Grubenluft [(2) und (3)] von einer vielleicht ausgezeichnet ungünstigen Oertlichkeit hoffe ich die Aufmerksamkeit der Bergbeamten auf die Nothwendigkeit einer gründlichen Untersuchung dieser Verhältnisse geleitet zu haben.

Meine Bemühungen, zwischen Lagerungsverhältnissen und Gasgehalt der Kohlen Beziehungen aufzufinden, sind auch diesmal vergeblich geblieben; von grösserer Bedeutung für diese Verhältnisse ist jedenfalls, wie ich oben hervorhob, die Structur. Auch die Frage, ob das „zu Tage Ausgehen" der Flötze einen Einfluss auf die Qualität und Quantität der eingeschlossenen Gase ausübe, habe ich geprüft: jedoch konnte ich keine prägnanten Unterschiede auffinden. Nach der bergmännischen Erfahrung, dass häufig Flötze, welche zu Tage ausgehen, von Schlagwettern frei sind, hätte man Differenzen im Gasgehalt der, verschiedenen Flötzen entnommenen, Kohlen erwarten dürfen. Jedoch liegen andererseits Beobachtungen entgegengesetzter Art vor, so dass keinenfalls das Moment des zu Tage Ausgehens das einzige ist, welches die Befreiung von schlagenden Wettern bedingt.

Leipzig, Laboratorium von Prof. Kolbe.

Zur Bestimmung der Phosphorsäure;

von

Camillo Schumann.

Die folgenden Versuche wurden bereits im Jahre 1869 begonnen. Durch verschiedene Umstände an ihrer Fortsetzung behindert, wurde ich besonders durch

eine Arbeit von Fresenius, Neubauer und Luck: „Gutachten über die besten Methoden der Analyse der künstlichen Düngemittel“ (Ztschr. f. analyt. Chemie 1871, S. 133), veranlasst, meine früheren Versuche wieder aufzunehmen und theile nunmehr ihre Resultate im Folgenden mit.

Nach den verschiedenen Richtungen, in welchen die Versuche angestellt wurden, will ich dieselben in drei Gruppen bringen, nämlich die Versuche über die Gewichts-Analyse, über die Maass-Analyse der Phosphorsäure und über die Analyse der Phosphorite.

Zur Gewichts-Analyse der Phosphorsäure.

Von den gewichtsanalytischen Methoden giebt die Bestimmung der Phosphorsäure als Ammonium-Magnesium-Phosphat sehr gute, und wenn gewisse Vorsichtsmaassregeln bei der Bestimmung beobachtet wurden, auch durchaus zuverlässige Resultate. Eine der wichtigsten dieser Cautelen ist die: das Ammonium-Magnesium-Phosphat beim Fällen sowohl, wie beim Auswaschen stets in einer ammoniakalischen Flüssigkeit zu erhalten, welche in 100 Cc. möglichst annähernd 2,5 Grm. Ammoniak (H_3N) enthält. Ich will diese ammoniakalische Flüssigkeit der Kürze wegen immer 2,5procentig nennen. Schon Wöhler gab in seiner Mineral-Analyse an, dass das Ammonium-Magnesium-Phosphat in Ammoniak-Flüssigkeit von 2,5 p.C. unlöslich sei. Dieser Angabe wurde später von Fresenius (Anl. z. quant. Analyse 5. Aufl. S. 333) widersprochen und für die geringe Löslichkeit des Ammonium-Magnesium-Phosphats bei Phosphorsäure-Bestimmungen eine Correctur empfohlen der Art, dass für je 54 Cc. des Filtrats 0,001 Grm. Magnesium-Pyrophosphat zugezählt werden solle. Man solle aber bei dem Auswaschen das ammoniakalische Waschwasser vorsichtig und in kleinen Portionen zutröpfeln, damit man annehmen könne, das ablaufende Filtrat stelle eine gesättigte Lösung des Ammonium-Magnesium-Phosphats dar. (Vergl. auch Ztschr. f. analyt. Chem. 1867,

S. 403). Diese Correctur, von W. Kubel (Ztschr. f. analyt. Chem. 1869, S. 125) bestritten, von Kissel (ibid. S. 164) noch aufrecht erhalten, ist von Fresenius in seiner neuesten Arbeit über den Gegenstand (a. a. O. S. 134) selbst zurückgenommen worden. Mir war die von Fresenius angegebene, verhältnissmässig bedeutende Löslichkeit des Ammonium-Magnesium-Phosphats in ammoniakhaltigem Wasser immer etwas auffallend gewesen, da ich ohne Anbringung der empfohlenen Correctur immer ganz zufriedenstellende Resultate erhalten hatte, und ich überzeugte mich leicht durch folgende Versuche von der Richtigkeit meines bisherigen Verfahrens.

Es wurden 6mal 25 Cc. einer Lösung von gewöhnlichem Natrium-Phosphat abgemessen und zu jeder Portion soviel Ammoniak zugesetzt, dass der Gehalt der Lösung im obigen Sinne 2,5procentig wurde. Versuch 1 u. 2 wurde mit 2,5procentigem Ammoniak auf 100 Cc. verdünnt, Versuch 3 u. 4 auf 500 Cc., Versuch 5 u. 6 auf 1000 Cc. Hierauf wurden alle 6 Versuche mit je 10 Cc. Magnesiumgemisch (bereitet nach Fresenius, Anl. z. quant. Anal. 5. Aufl. S. 107) gefällt, nach 14stündigem Stehen filtrirt und mit 2,5procentigem Ammoniak ausgewaschen, bis das Filtrat durch Silbernitrat nicht mehr getrübt wurde. Wäre nun die Löslichkeit des Ammonium-Magnesium-Phosphats eine so beträchtliche wie die von Fresenius angegebene gewesen, so hätte, da die über den Niederschlägen stehenden Flüssigkeiten doch eine gesättigte Lösung des Ammonium-Magnesiums-Phosphats darstellen mussten, Versuch 3 und 4: 0,0074 Grm. und Versuch 5 und 6: 0,0165 Grm. Magnesium-Pyrophosphat weniger liefern müssen, als Versuch 1 und 2. Es wurden jedoch erhalten:

Bei Vers.	1:	0,2295	Grm. $Mg_2P_2O_7$	im Mittel: 0,2297 Grm.
„ „	2:	0,2298	„ „ „ „	
„ „	3:	0,2297	„ „ „ „	im Mittel: 0,2300 Grm.
„ „	4:	0,2303	„ „ „ „	
„ „	5:	0,2305	„ „ „ „	im Mittel: 0,2308 Grm.
„ „	6:	0,2311	„ „ „ „	

Es war mithin durch 2,5procentiges Ammoniak kein Ammonium-Magnesium-Phosphat gelöst worden.

Andererseits erscheint aber eine zweimalige Fällung des Ammonium-Magnesium-Phosphats, wie dieselbe von Kubel (a. a. O.) und später auch von Heintz (Ztschr. f. analyt. Chemie 1870 S. 16) empfohlen worden ist, ebenso wenig gerechtfertigt.

Da es ziemlich schwierig ist, das krystallisirte Natrium-Phosphat genau mit dem der chemischen Formel entsprechenden Wassergehalt zu erhalten, so werden jedenfalls die Zahlen, welche man für die Phosphorsäure aus dem durch Abdampfen einer reinen Natrium-Phosphat-Lösung erhaltenen Natrium-Pyrophosphat berechnet, mehr Zutrauen verdienen, als diejenigen, welche man aus einer abgewogenen Menge Natrium-Phosphat erhält. Die Bestimmung einer reinen Natrium-Phosphat-Lösung als Natrium-Pyrophosphat wird also bei richtigem Arbeiten als fehlerfrei zu betrachten sein, und wenn daher die aus Natrium-Pyrophosphat und aus Magnesium-Pyrophosphat für den Phosphorsäure-Gehalt derselben Lösung berechneten Zahlen übereinstimmen, so folgt daraus mit Nothwendigkeit, dass der Niederschlag von Ammonium-Magnesium-Phosphat auch die richtige Zusammensetzung hatte. Ich stellte daher in dieser Richtung die folgenden Versuche (7—11) an.

Es wurden 5mal je 25 Cc. einer Lösung des gewöhnlichen Natrium-Phosphats abgemessen. Im Versuch 7 und 8 wurde die Phosphorsäure durch Abdampfen und Glühen als Natrium-Pyrophosphat bestimmt, während Versuch 9, 10 und 11 zur Bestimmung als Magnesium-Pyrophosphat dienten. Es ergab

Versuch 7:	0,2202 Grm. $Na_4P_2O_7$	im Mittel: 0,2193 Grm. = 0,1171 Grm. P_2O_5
„ 8:	0,2183 „ „ „ „	
„ 9:	0,1821 Grm. $Mg_2P_2O_7$	im Mittel: 0,18243 Grm. = 0,1167 Grm. P_2O_5
„ 10:	0,1828 „ „ „ „	
„ 11:	0,1824 „ „ „ „	

Die beiden für die Phosphorsäure erhaltenen Zahlen stimmen so nahe überein, dass die Zusammensetzung des

Ammonium-Magnesium-Phosphats hiernach unzweifelhaft als richtig zu betrachten ist; sie berechtigen aber auch zu dem Schluss, dsss eine zweimalige Fällung des Ammonium-Magnesium-Phosphats mindestens unnöthig, wenn nicht gar nachtheilig für die Richtigkeit des Resultats ist. Die Resultate von Kubel und Heintz constatiren allerdings, dass unter Umständen bei der Bestimmung der Phosphorsäure als Magnesium-Pyrophosphat zu viel gefunden werden kann, da basische Magnesium-Salze in den Niederschlag eingehen können, aber man muss aus denselben auch den Schluss ziehen, dass die Fällung von gelöstem Ammonium-Magnesium-Phosphat durch Ammoniak allein keine vollständige ist. Ich habe mich durch Wiederholung der Kubel'schen Versuche überzeugt, dass man durch mehrmaliges Fällen des Ammonium-Magnesium-Phosphats mittelst Ammoniak keine constant bleibenden Zahlen erzielt, d. h. dass man nach jeder neuen Fällung mit Ammoniak weniger erhält, als das vorhergehende Mal. Dieser unvollständigen Fällung des Ammonium-Magnesium-Phosphats durch Ammoniak ist es jedenfalls auch zuzuschreiben, dass man nicht dasselbe Gewicht wiederfindet, wenn man Magnesium-Pyrophosphat durch Kochen mit Salpetersäure in Ortho-Phosphat zurückverwandelt und mit Ammoniak fällt, wie dies die analytischen Belege von Fresenius zeigen, (s. dessen Anleit. zur quant. Anal. 5. Aufl. S. 937, Nr. 36). Setzt man anstatt Ammoniak Magnesiumgemisch zu, so erhält man fast genau die ersten Zahlen wieder, wie die folgenden Versuche (12 und 13) darthun mögen.

Versuch 12: 0,2294 Grm. Magnesium-Pyrophosphat wurden mit Salpetersäure von 1,20 spec. Gew. 3 Stunden gekocht, Magnesium-Gemisch zugesetzt und die Flüssigkeit auf annähernd 2,5 p.C. Ammoniakgehalt gebracht. Es wurden 0,2283 Grm. $Mg_2P_2O_7$ wieder erhalten.

Versuch 13: 0,2500 Grm. $Mg_2P_2O_7$ lieferten nach Ueberführung in Orthophosphat wieder: 0,2470 Grm. $Mg_2P_2O_7$. Doch war bei diesem Versuch das Magnesium-Pyrophosphat mit Salpetersäure von 1,20 spec. Gew. nur

im Wasserbade digerirt worden, also vielleicht die Ueberführung der Pyrophosphorsäure keine ganz vollständige gewesen und darum wohl das Resultat etwas niedriger ausgefallen.

Was nun die auch von mir gemachte Erfahrung betrifft, dass man bei Phosphorsäure-Bestimmungen als Magnesium-Pyrophosphat bisweilen zu hohe Resultate erhält, so lässt sich dieser Uebelstand vermeiden, wenn man folgende Regeln beobachtet.

Man wende beim Fällen immer nur einen geringen Ueberschuss von Magnesium-Gemisch an. Dies ist leicht zu erreichen, wenn man das Magnesium-Gemisch auf ein bestimmtes Volumen bringt und den Magnesium-Zusatz für jede Fällung annähernd berechnet. (Ich bereite meine Magnesium-Lösung immer in der Weise, dass ich entsprechend der von Fresenius vorgeschriebenen Mischung 100 Grm. Magnesium-Sulfat, 100 Grm. Chlorammonium, 800 Grm. Wasser und 400 Grm. Ammoniak von 0,96 spec. Gewicht auf 1500 Cc. bringe. 10 Cc. dieser Lösung enthalten 0,1 Grm. MgO, welche zur Fällung von 0,15 Grm. Phosphorsäure hinreichen.)

Man vermeide ferner stets, zu einer Flüssigkeit, welcher man bereits Magnesium-Gemisch zugesetzt hatte, um dieselbe ammoniakalisch zu machen, concentrirtes Ammoniak zuzusetzen, thue dies vielmehr immer vor dem Zusatz des Magnesium-Gemisches; wo letzteres aber unthunlich ist, mache man durch verdünntes Ammoniak alkalisch, und stosse sich nicht daran, dass man ein grösseres Flüssigkeits-Volumen erhält.

Man setze das Auswaschen mit 2,5procentigem Ammoniak immer so lange fort, bis einige Tropfen der ablaufenden Flüssigkeit, mit Salpetersäure übersättigt, durch Zusatz von Silbernitrat nicht im Geringsten mehr getrübt werden.

Endlich vermeide man beim Fällen eine höhere Temperatur. Letztere ist z. B. vorhanden, wenn man nach Ausfällung von Kalk, der mit heissem Wasser ausgewaschen wurde, im Filtrat die Phosphorsäure bestimmen will, oder

wenn man nach Ausfällung mit Molybdänsäure den Molybdän-Niederschlag in starkem Ammoniak löste und den Ammoniak-Ueberschuss durch Salzsäure abstumpfte. In beiden Fällen muss man erst die Flüssigkeiten sich abkühlen lassen. Ich habe mich durch directe Versuche überzeugt, dass eine Fällung bei höherer Temperatur zu hohe Resultate ergiebt (Versuch 14 und 15).

Es wurden 2mal 25 Cc. der obigen Lösung von Natrium-Phosphat, welche durch Fällung bei gewöhnlicher Temperatur 0,1824 Grm. $Mg_2P_2O_7$ gegeben hatte (Versuch 9—11), mit je 50 Cc. Wasser verdünnt, so lange erwärmt, bis eine Entwickelung von Wasserdämpfen eintrat, auf einen Ammoniakgehalt von 2,5 p.C. gebracht und mit 10 Cc. Magnesium-Gemisch gefällt. Die Niederschläge fielen sehr voluminös aus und ergaben:

Versuch 14: 0,1873 Grm. $Mg_2P_2O_7$ }
Versuch 15: 0,1875 „ „ „ „ } im Mittel: 0,1874 Grm.,

also 0,005 Grm. zu viel. Dies würde, wenn die Zahlen beispielsweise die erhaltenen Mengen von Magnesium-Pyrophosphat bei der Bestimmung eines Phosphorits darstellten, bei welchem 25 Cc. = 0,5 Grm. Substanz zur Molybdänbestimmung verwendet worden wären, einer Differenz von 0,64 p.C. entsprechen, d. i. ein Zuviel, wie ich es bei Anwendung der Molybdänmethode früher einige Male erhalten habe, ohne mir damals die Ursache erklären zu können. Ich ziehe es daher vor, bei der Molybdänmethode den erhaltenen Niederschlag mit verdünntem Ammoniak von 2,5 p.C. zu lösen, und ebenso das Filter damit auszuwaschen. Die so erhaltene ammoniakalische Lösung ist alsdann sofort zur Fällung mit Magnesium-Gemisch geeignet.

Die Zeitdauer, während welcher man zur Abscheidung des Ammonium-Magnesium-Phosphats stehen lässt, ist nur von untergeordneter Bedeutung. Ein längeres als zwölfstündiges Stehen ist nur bei sehr geringen Phosphorsäure-Mengen erforderlich; andererseits ist es nicht, wie manche Chemiker glauben, von nachtheiligem Einfluss,

wenn man den gefällten Magnesium-Niederschlag länger als 24 Stunden stehen lässt. (Versuch 16—19.)

Es wurden 4mal 25 Cc. der obigen Natrium-Phosphat-Lösung abgemessen, auf je 100 Cc. mit 2,5 p.C. Ammoniak gebracht und mit je 10 Cc. Magnesium-Gemisch gefällt. Versuch 16 und 17 wurde nach 14stündigem Stehen, Versuch 18 und 19 nach 7 Tagen filtrirt und ausgewaschen. Es wurde erhalten bei

Versuch 16:	0,1822 Grm. $Mg_2P_2O_7$	im Mittel: 0,1824 Grm.
Versuch 17:	0,1826 „ „ „ „	
Versuch 18:	0,1822 „ „ „ „	im Mittel: 0,1819 Grm.
Versuch 19:	0,1816 „ „ „ „	

Um mich über den **Einfluss des Ammoniakgehalts** der zu fällenden Phosphorsäure-Lösung zu unterrichten, stellte ich die folgenden Versuche an. (20—23).

2mal 25 Cc. Natriumphosphat-Lösung wurden auf je 100 Cc. mit 1,5 Grm. H_3N gebracht: Versuch 20 und 21, und andererseits 2mal 25 Cc. derselben Lösung auf je 100 Cc. mit 3,5 Grm. H_3N: Versuch 22 und 23, und alle 4 Portionen mit je 10 Cc. Magnesium-Gemisch gefällt. Es ergab:

Versuch 20:	0,1821 Grm. $Mg_2P_2O_7$	im Mittel: 0,1825 Grm.
Versuch 21:	0,1829 „ „ „ „	
Versuch 22:	0,1825 „ „ „ „	im Mittel: 0,1830 Grm.
Versuch 23:	0,1835 „ „ „ „	

Hiernach könnte man den Ammoniakgehalt einer Phosphorsäure-Lösung beim Fällen auf 1,5 p.C. erniedrigen und bis 3,5 p.C. erhöhen, ohne bei der angegebenen Concentration die Genauigkeit wesentlich zu beeinträchtigen. Indess dürfte es namentlich bei verdünnteren Phosphorsäure-Lösungen zu empfehlen sein, den Ammoniakgehalt nicht unter 2,5 p.C. zu erniedrigen.

Es erübrigt noch einige Worte über die Gewichtsbestimmung der Phosphorsäure als Uran-Phosphat zu sagen. Die Methode giebt bei sorgfältiger Ausführung, wie bekannt, gute Resultate und wäre unter Umständen oft einer andern Gewichts-Bestimmung vorzuziehen. Das Filtriren

und Auswaschen. des Niederschlags geht aber, selbst bei Beobachtung der von Fresenius empfohlenen Maassregeln (s. dessen Anl. z. quant. Anal. 5. Aufl. S. 337) ziemlich langsam von Statten, und leicht gehen auch bei Anwendung sehr dichten Filtrirpapiers geringe Mengen des Niederschlags durch das Filter. Ich hoffte daher durch Anwendung des von Thomas M. Chatard empfohlenen Verfahrens (Chem. News 22, 246, Ztschr. f. Chemie N. F. VII, 120), d. i. Verdampfen der Flüssigkeit sammt Niederschlag im Wasserbade zur Trockne und Wiederbefeuchten mit Wasser, ein besseres Filtriren zu erzielen. Der Niederschlag behielt jedoch seine schleimige Beschaffenheit.

Zur maassanalytischen Bestimmung der Phosphorsäure.

Beim Titriren der Phosphorsäure mit Uran habe ich bei zahlreichen Analysen niemals so bedeutend von der Gewichts-Analyse abweichende Resultate erhalten, wie in der Abhandlung von Fresenius, Neubauer und Luck angegeben wird, (a. a. O. S. 138 ff.) und es veranlasste mich dieser Umstand ganz besonders, die von mir befolgte Titrirmethode einer genauen Prüfung zu unterziehen und vergleichende Versuche zwischen derselben und der Gewichts-Analyse anzustellen.

Es möge zunächst erwähnt sein, dass ich mit der von Fresenius, Neubauer und Luck empfohlenen Methode (a. a. O. S. 147), die ich mit Bezug auf die Umkehrung des bisher allgemein üblichen Verfahrens die „umgekehrte Methode“ nennen will, mehrfach Phosphorsäure-Bestimmungen ausgeführt habe, im günstigsten Falle jedoch dieselben Resultate wie mit der bisher von mir befolgten Methode, oft aber auch zuviel erhielt. So z. B. ergab die Analyse einer Knochenkohle:

nach der Molybdän-Methode	26,58	p.C.
nach meiner bisherigen Titrir-Methode	26,50	„
nach der umgekehrten Methode . . .	26,60	„

Dagegen lieferte die Analyse eines bolivianischen Guano's (Mejillones-Guano):

nach der Molybdän-Methode . . . , .	32,03	p.C.
nach meiner bisherigen Titrir-Methode	31,90	„
nach der umgekehrten Methode . . .	32,44	„

Ich verwende nun zum Titriren der Phosphorsäure stets die folgenden Lösungen:

1) Eine Lösung von Urannitrat, von welcher 1 Cc. ca. 0,005 Grm. P_2O_5 entspricht, erhalten durch Lösen von 36 Grm. krystallisirtem Urannitrat zu 1 Liter Flüssigkeit. Ich ziehe das salpetersaure Salz dem essigsauren vor, weil sich bei ersterem der Eintritt der Reaction mit Ferrocyankalium schärfer markirt, und die Lösung ohne eine Veränderung zu erleiden, sich aufbewahren lässt, besonders wenn man noch eine geringe Menge (5 Cc. per Liter) Salpetersäure zusetzt, während die essigsaure Uran-Lösung leicht basisches Salz ausscheidet.

2) Eine saure Lösung von Natriumacetat, bereitet durch Auflösen von 100 Grm. essigsaurem Natrium in ca. 800 Cc. Wasser, Zusatz von 30 Cc. Eisessig oder 100 Cc. Acetum concentratum und Auffüllen bis zu 1 Liter.

3) Eine Auflösung von Ferrocyankalium, dargestellt durch Auflösen von 25 Grm. gelben Blutlaugensalzes in 250 Cc. Wasser. Dieselbe wird im Dunkeln aufbewahrt und darf nur schwach gefärbt erscheinen; ist eine stärkere Gelbfärbung eingetreten, so ist sie zu erneuern.

Zur Stellung des Titers benutze ich eine Lösung von sorgfältig gereinigtem Natrium-Phosphat, welche in 50 Cc. 0,12 bis 0,15 Grm. P_2O_5 enthält und deren genauer Gehalt durch Bestimmung als Natrium-Pyrophosphat und als Magnesium-Pyrophosphat festgestellt ist.

Beim Titriren der Phosphorsäure beobachte ich folgende Regeln. Ich verwende auf 50 Cc. der Phosphorsäure-Lösung stets 20 Cc. der Natriumacetat-Lösung. Dieser verhältnissmässig grosse Zusatz der letzteren ist gerade bei Anwendung von salpetersaurem Uran nothwendig, um sicher zu sein, dass auch bei Zusatz von viel

Uranlösung, also beim Titriren sehr hochprocentiger Phosphate, keine freie Salpetersäure und durch Lösung von bereits gefälltem Uranphosphat eine verfrühte Reaction entstehen kann.

Bei der Titerstellung betrachte ich ferner nicht die erste, äusserst schwache röthliche Färbung mit Ferrocyankalium als Endreaction, weil dies, besonders wenn man etwas gefärbte Flüssigkeiten zu titriren hat, wie es z. B. bei Superphosphaten öfter vorkommt, leicht zu Täuschungen Veranlassung geben kann, sondern lasse immer so viel Uranlösung zu der zu bestimmenden Phosphorsäure-Lösung fliessen, bis zwei auf einem Porzellanteller ausgebreitete Tropfen derselben mit einem Tropfen der Ferrocyankalium-Lösung, den ich möglichst in die Mitte hineinfallen lasse, sofort eine deutliche kranzförmige Reaction von Ferrocyanuran giebt, so dass man über einen geringen Ueberschuss der Uran-Lösung nicht im Zweifel sein kann. Die Reaction darf beim nochmaligem Aufkochen nicht verschwinden.

Für die Bestimmung von schwerlöslichen Phosphaten benutze ich, wenn möglich, Salzsäure als Lösungsmittel, wo aber die Gegenwart von viel Eisen oder Thonerde dies verbietet, die von Graham empfohlene, verdünnte Schwefelsäure, die in 100 Cc. 5 Grm. H_2SO_4 enthält. In letzterem Falle ist immer die zu untersuchende Substanz höchst fein zu zerreiben, um eine vollständige Lösung zu erzielen. Als zweckmässiges Verhältniss empfiehlt es sich, immer 10 Grm. Substanz auf 500 Cc. Lösung zu bringen, davon 100 Cc. in einen Maasskolben von 200 Cc. abzumessen, das phosphorsaure Eisen abzuscheiden, bis zur Marke aufzufüllen, gut zu schütteln und von der filtrirten Flüssigkeit 50 Cc. = 0,5 Grm. Substanz zu titriren. Das phosphorsaure Eisen bestimmt man am sichersten zugleich in der abgemessenen Portion. Bei Superphosphaten bringt man, um eine zu starke Verdünnung zu vermeiden, besser 200 Cc. plus phosphorsaures Eisen auf 250 Cc.

Um in sauren Phosphorsäure-Lösungen die überschüssige Säure zu neutralisiren und das fast stets vorhandene

gelöste phosphorsaure Eisen abzuscheiden, setze ich immer mässig concentrirte Natronlauge zu bis zur alkalischen Reaction und darauf Essigsäure im Ueberschuss. Ammoniak empfiehlt sich weit weniger zum Alkalisiren, da die gebildeten Ammoniumsalze die Schärfe der Uranreaction beeinträchtigen. Man nehme keine sehr starke Natronlauge, um möglichst eine Erwärmung zu vermeiden und mit dem phosphorsauren Eisen nicht zugleich Calcium-Phosphat auszuscheiden. Die von dem Eisen-Phosphat abfiltrirte Flüssigkeit lasse man (ebenso wie auch Lösungen von Superphosphaten) nicht länger als nöthig stehen, weil sich bei längerem Stehen bisweilen Calcium-Phosphat ausscheidet.

Es kann ferner nicht genug betont werden, dass die Menge des Natriumacetats immer in demselben Verhältniss zum Flüssigkeitsquantum stehen muss, wie bei der Titerstellung, ein Umstand, auf den bereits von Neubauer mit Recht aufmerksam gemacht wurde (vergl. auch Fresenius, Anl. z. quant. Anal. 5. Aufl. S. 340), der aber, wie es scheint, bei manchen Chemikern in Vergessenheit gerathen ist. Es möchten aber gerade aus der Vernachlässigung des erwähnten Verhältnisses viele der von der Gewichts-Analyse abweichenden Resultate ihre Erklärung finden.

Ich verwende zu allen maassanalytischen Bestimmungen stets dasselbe Verhältniss von 20 Cc. Natriumacetat auf 50 Cc. der phosphorsäurehaltigen Flüssigkeit, und ich habe mich überzeugt, dass man, wenn man z. B. den Titer einer Uranlösung mit 25 Cc. einer Lösung von Natrium-Phosphat und 10 Cc. Natriumacetat bestimmt, beim Titriren von 50 Cc. einer andern Phosphorsäure-Lösung nur dann mit der Gewichts-Analyse übereinstimmende Resultate erhält, wenn man den Zusatz von Natriumacetat auf 20 Cc. erhöht.

Endlich bediene ich mich bei der maassanalytischen Bestimmung der Phosphorsäure immer des Vortitrirens, indem ich zuerst in einer kleineren Portion z. B. in 10 Cc. Lösung plus 4 (oder 5) Cc. Natriumacetat die erforderliche

Uranmenge ermittle. Man ist alsdann gleich in den Stand gesetzt, bei der eigentlichen Bestimmung die nöthige Uranmenge bis auf wenige Zehntel Cc. zuzusetzen und läuft nicht Gefahr, beim Kochen durch Ausscheidung von Calcium-Phosphat Verlust zu erleiden. Es ist selbstverständlich, dass man deshalb auch immer erst nach dem Zusatz des Urannitrats zum Kochen erhitzt.

Das Titriren geschieht am schnellsten in einer Kochflasche, die man unter häufigem Umschwenken über der freien Flamme erhitzt. Man vergesse ausserdem nicht, nach jedem erneuten Zusatz von Uranlösung den Hals des Kolbens mit Theilen der Flüssigkeit mittelst des Glasstabes abzuspülen.

Bei Betrachtung der eben beschriebenen Methode lässt sich schon a priori nicht einsehen, warum dieselbe schlechtere Resultate liefern soll, als die „umgekehrre Methode" von Fresenius, Neubauer und Luck, da die möglichen Fehlerquellen bei jener ebenso vermieden sind, wie bei dieser. In der That habe ich auch bei Beobachtung der vorstehend mitgetheilten Regeln stets gut mit der Gewichts-Analyse übereinstimmende Resultate erhalten, und wenn dies allein schon genügte, die beschriebene Methode nicht zu verlassen, so muss ich derselben vor der umgekehrten Methode um so mehr den Vorzug geben, als man der letzteren den Vorwurf einer längeren Zeitdauer zu machen hat, sowie den, dass sich die Endreaction schwieriger feststellen lässt. Nach meiner Erfahrung ist nämlich der Punkt, wo die immer schwächer werdende Reaction mit Ferrocyankalium verschwunden ist, weit schwieriger zu erkennen, als der plötzliche Eintritt der Reaction, und ist man nur zu leicht geneigt, die Titrirung als bereits beendet zu betrachten, wenn noch eine ganz schwache Reaction vorhanden ist, woher wohl auch die höheren Resultate, die man leicht bei der Methode erhält, ihre Erklärung finden mögen. Uebrigens dürfte in jedem Falle die Anwendung des Indicators zweckmässiger in Lösung als in Pulverform stattfinden, da in ersterem Falle die Reaction eine momentane ist, während man bei Anwendung

des gepulverten Blutlaugensalzes erst auf die Lösung warten muss, ohne dass dabei die Empfindlichkeit eine grössere wird.

Als Belege für die Genauigkeit der von mir befolgten Methode mögen noch die folgenden Phosphorsäure-Bestimmungen dienen.

	nach der Molybdän-Methode	nach der beschriebenen Uranmethode
Eine Knochenkohle gab .	26,21 p.C.	26,10 p.C.
Eine andere Knochenkohle	27,33 „	27,26 „
„ „ „	27,04 „	26,95 „
Ein Superphosphat . . .	11,15 „	11,10 „
Ein anderes Superphosphat	15,91 „	15,85 „

Zur Analyse der Phosphorite.

Die Idee Graham's: 5procentige Schwefelsäure als Lösungsmittel der Phosphorite anzuwenden, muss als eine sehr glückliche bezeichnet werden, insofern es durch die Methode möglich wird, die viel Eisen und Thonerde enthaltenden Lahnphosphorite durch Titriren mit Uran-Lösung zu bestimmen. In der That giebt bei sorgfältigem Arbeiten die Bestimmung der Phosphorite in schwefelsaurer Lösung sehr gute und fast ganz dieselben Resultate wie bei Behandlung mit heisser Salzsäure. Die schwefelsaure Lösung hat dabei den Vorzug, dass sie ohne Vornahme zeitraubender Operationen mit Molybdänsäure gefällt werden kann, denn während man bei der salzsauren Lösung bekanntlich immer zur Abscheidung von Kieselsäure eindampfen und filtriren muss, genügt es bei der schwefelsauren Lösung die freie Säure durch Ammoniak zu übersättigen — das entstehende Ammoniumsulfat ist ohne Einfluss auf die Fällung mit Molybdänsäure (vergl. auch die Versuche von König, Zeitschr. f. analyt. Chemie 1871, S. 305), — und die alkalische Flüssigkeit salpetersauer zu machen. Die so erhaltene Lösung ist sofort für die Fällung mit Molybdänsäure geeignet. So erhielt ich bei der Bestimmung eines Phosphorits mit Molybdänsäure aus schwefelsaurer Lösung auf die angegebene Weise 26,47 p.C.,

während die salzsaure Lösung 26,48 p.C. ergeben hatte. Nun war allerdings die salzsaure Lösung durch Kochen von 10 Grm. Phosphorit mit 40 Cc. Salzsäure von 1,19 spec. Gewicht und die schwefelsaure Lösung durch Digestion von 10 Grm. desselben Phosphorits mit 400 Cc. Schwefelsäure à 5 p.C. H_2SO_4 erhalten worden, und es wird daher das Resultat, welches die schwefelsaure Lösung ergab, wegen des im Messkolben abgesetzten Gypses und der Gangart etwas zu erniedrigen sein. Das Volumen, welches der Absatz im Kolben einnimmt, betrug jedoch nach meinen Versuchen für 10 Grm. des vorliegenden Phosphorits und 400 Cc. Schwefelsäure à 5 p.C. nur 3,2 Cc., während andererseits auch bei der salzsauren Lösung für 10 Grm. Phosphorit und 40 Cc. Salzsäure von 1,19 spec. Gewicht eine Correctur von 1,8 Cc. sich nothwendig machte. Man erhält somit die corrigirten Werthe

für die salzsaure Lösung (498,2 Cc.): 26,39 p.C.
für die schwefelsaure Lösung (496,8 Cc.): 26,30 p.C.

Die Differenz der beiden Resultate beträgt also nur 0,09 p.C., d. i. eine Zahl, welche mit der Angabe von Fresenius, Neubauer und Luck (a. a. O. S. 141) übereinstimmt, dass bei der schwefelsauren Lösung etwa 0,1 p.C. Phosphorsäure ungelöst im Rückstande bleibe.

Ueberhaupt schwankt nach meinen Ausmessungen die Correctur bei Anwendung von 10 Grm. Phosphorit und 400 Cc. Schwefelsäure à 5 p.C. für die im Handel gewöhnlich vorkommenden Lahn-Phosphorite nur zwischen 0,13 und 0,2 p.C. Ich erhielt nämlich ein Plus über der Marke:

für Phosphorit von	22,5	p.C. P_2O_5	von	2,8 Cc.
„ „ „	26,4	„ „	„	3,2 „
„ „ „	29,1	„ „	„	2,5 „

Um nun die besprochene Correctur, die, wie sich aus obigen Zahlen ergiebt, in keinem bestimmten Verhältniss zum Phosphorsäure-Gehalt steht und somit hauptsächlich von der ziemlich verschiedenartigen Gangart abhängig zu sein scheint, von vornherein zu umgehen, dürfte sich folgendes, von mir eingeschlagene Verfahren empfehlen.

Man messe in einen bequem 500 Cc. fassenden trockenen Kolben 100 Cc. der Graham'schen Schwefelsäure ein, bringe dann erst 10 Grm. des äusserst fein zerriebenen Phosphorits hinzu (um ein Festballen von Phosphorittheilchen am Boden des Kolbens zu verhindern), messe abermals 300 Cc. der verdünnten Schwefelsäure hinzu, verstopfe den Kolben und lasse unter öfterem Umschwenken mindestens 4 Stunden stehen. Man messe hierauf 100 Cc. Wasser hinzu, schüttle gut durch und filtrire durch ein trockenes Faltenfilter ab. Die so erhaltene Lösung giebt, als 500 Cc. Flüssigkeit in Rechnung gebracht, bei der Bestimmung mit Molybdänsäure auf die oben bezeichnete Weise Resultate, die bei sorgfältigem Arbeiten nicht mehr als 0,1 p.C. von den aus der corrigirten salzsauren Lösung erhaltenen abweichen.

Um die schwefelsaure Lösung der Phosphorite zu titriren, stelle ich zuerst unter gleichzeitiger Abscheidung des phosphorsauren Eisens eine halbstarke Lösung her, ganz nach der von Fresenius, Neubauer und Luck angegebenen Vorschrift (a. a. O. S. 146), wende aber beim Titriren selbst das oben beschriebene Verfahren an, indem ich 10 Cc. der halbstarken Lösung vortitrire und zur genaueren Bestimmung 50 Cc. + 20 Cc. Natriumacetat verwende. Ich habe auch hierbei stets mit der Gewichts-Analyse gut übereinstimmende Zahlen erhalten, wie die folgenden Analysen zeigen mögen:

	nach der Molybdän-Methode	nach der Uran-Methode
Ein Phosphorit gab	26,30 p.C.	26,35 p.C.
Ein anderer Phosphorit gab .	29,06 „	29,15 „
Ein anderer Phosphorit gab .	22,50 „	22,56 „

Am Schluss möge hier noch einer gewichtsanalytischen Methode gedacht sein, welche an landwirthschaftlichen Versuchsstationen und Dünger-Controlstationen mehrfach zur Bestimmung der Phosphorsäure angewendet wird und darin besteht, dass man aus der betreffenden Phosphorsäure-Lösung durch Zusatz von Ammoniak und Essigsäure

zuerst das phosphorsaure Eisen fällt, im Filtrat davon durch Ammonium-Oxalat den Kalk entfernt und im Filtrat von diesem nach Zusatz von Ammoniak die Phosphorsäure mit Magnesium-Gemisch bestimmt. Diese Methode lässt sich allerdings verhältnissmässig rasch ausführen, und insbesondere kann man das Calcium-Oxalat, welches beim Erhitzen der Flüssigkeit bis zum anfangenden Kochen sich rasch in Flocken ausscheidet, sofort abfiltriren — vielleicht ist dieses Verhalten der Wirkung geringer Mengen gelösten phosphorsauren Eisens oder phosphorsaurer Thonerde zuzuschreiben — (vergl. auch Muck, Ztschr. für anal. Chemie 1870, 451); aber schon eine einfache Betrachtung ergiebt, dass man aus einer salz- oder salpetersauren Lösung schon darum leicht etwas zu hohe Resultate erhalten wird, weil man die gelöste Kieselsäure nicht abgeschieden hat, weil ferner das Calcium-Oxalat in Essigsäure nicht ganz unlöslich ist und endlich leicht geringe Mengen von Magnesium-Oxalat beim Versetzen mit Magnesium-Gemisch mit niederfallen können. Damit übereinstimmend habe ich auch durch die erwähnte Methode bei vergleichenden Bestimmungen gegenüber der Molybdän-Methode in der Regel um 0,15 bis 0,25 p.C. zu hohe Resultate erhalten, ganz besonders aber gab die schwefelsaure Lösung der Phosphorite beträchtlich zu hohe Zahlen. So erhielt ich z. B. bei der Analyse zweier Phosphorite 26,90 p.C. und 30,59 p.C. Phosphorsäure, während die Molybdän-Methode beziehungsweise 26,30 p.C. und 29,06 p.C. ergeben hatte, also ein Zuviel von 0,6 und 1,5 p.C. Die geglühten Magnesium-Niederschläge enthielten Schwefelsäure und lösten sich nicht klar in Salzsäure, waren also durch Beimengungen erheblich verunreinigt. Angesichts dieser Thatsachen möchte daher die erwähnte Methode wenig der Empfehlung verdienen.[1])

---

[1]) Erst nach Abschluss dieser Arbeit kam mir eine Abhandlung von Dr. L. Brunner (Ztschr. f. analyt. Chemie 1872, S. 30) zu Gesicht, worin der Verfasser die seinerseits gemachte Beobachtung mittheilt, dass bei Phosphorsäure-Bestimmungen, wenn man aus einer

Ueber die Schwefelkohlensäureäther;

von

Dr. F. Salomon.

Schmitt und Glutz[1]) haben im Jahre 1868 durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Rhodanäthyl einen Körper erhalten, welcher, obgleich er die Zusammensetzung und die äusseren Eigenschaften des Xanthogensäureäthers besass, sich diesem als isomer erwies.

Während nämlich der genannte Aether mit Kaliumoxydhydrat in äthylmonosulfocarbonsaures Kali und Mercaptan zerfällt, liefert die aus Rhodanäthyl entstehende Verbindung kohlensaures Kali und Mercaptan, und ebenso entsteht bei Behandlung des Xanthogensäureäthers mit Ammoniak Xanthogenamid, bei gleicher Behandlung des Schmitt'schen Aethers aber Harnstoff.

Man ist daher berechtigt, für die letztere Verbindung die Formel $CO\begin{matrix}SC_2H_5\\SC_2H_5\end{matrix}$ anzunehmen, während der Xanthogensäureäther als $CS\begin{matrix}OC_2H_5\\SC_2H_5\end{matrix}$ angesehen werden kann.

Hiernach schien es nun wahrscheinlich, dass auch zwei einfach geschwefelte Kohlensäureäther vorhanden sein müssten, welche den Formeln $CO\begin{matrix}SC_2H_5\\OC_2H_5\end{matrix}$ und $CS\begin{matrix}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{matrix}$ entsprechen würden.

Der eine dieser Aether ist schon von Debus[2]) durch Zersetzung des Aethylbisulfocarbonsulfids in der Wärme erhalten und entsprach ihm, nach seiner Zersetzung mit

---

warmen Lösung mit Magnesium-Gemisch fällt, durch gleichzeitiges Niederfallen von basischer Magnesia zu hohe Resultate erhalten werden. Die Brunner'sche Beobachtung wird also durch die obigen, Seite 420 und 421 gemachten Angaben vollkommen bestätigt.

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 1, 166.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 75, 125.

Kaliumoxydhydrat zu urtheilen, wahrscheinlich die Formel $CS\begin{matrix}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{matrix}$, weshalb ich beschloss, zuerst die Darstellung des Carbonyl enthaltenden Aethers $CO\begin{matrix}SC_2H_5\\OC_2H_5\end{matrix}$ zu versuchen.

In der That erhielt ich diese Verbindung auf eine über alle Erwartung einfache Weise, durch Behandlung von Natriummercaptid mit Chlorkohlensäureäther, und da mir somit das allein noch fehlende Glied der Reihe der Schwefelkohlensäureäther in die Hand gegeben war, sah ich mich veranlasst, sämmtliche Aether derselben darzustellen, in der Hoffnung, vielleicht Gesetzmässigkeiten aufzufinden, welche sowohl in physikalischer als chemischer Beziehung von Bedeutung sein konnten.

Nachdem ich diesen Zweck durch die folgende Untersuchung wenigstens zum grossen Theil erreicht zu haben glaube, erlaube ich mir hiermit die Resultate zu veröffentlichen.

Der besseren Uebersicht wegen möge es gestattet sein, zuerst einen Blick auf die Darstellungsweisen der einzelnen Aether zu werfen und hieran knüpfend die Constitution durch die Umsetzungsproducte klar zu legen.

Die Reihenfolge, welche einzuschlagen ist, ergiebt sich, vom Kohlensäureäther aufsteigend, von selbst aus der Zusammensetzung und ist daher folgende:

1) $CO\begin{matrix}SC_2H_5\\OC_2H_5\end{matrix}$ = Carbonyloxysulfodiäthyl.

2) $CS\begin{matrix}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{matrix}$ = Carbsulfürdioxydiäthyl.

3) $CO\begin{matrix}SC_2H_5\\SC_2H_5\end{matrix}$ = Carbonyldisulfodiäthyl.

4) $CS\begin{matrix}OC_2H_5\\SC_2H_5\end{matrix}$ = Carbsulfüroxysulfodiäthyl.

5) $CS\begin{matrix}SC_2H_5\\SC_2H_5\end{matrix}$ = Carbsulfürdisulfodiäthyl.[1])

---

[1]) Ich nehme von vorn herein diese Bezeichnung an, um zu viele Wiederholungen der Worte Aether, isomerer Aether etc. zu vermeiden.

I. Darstellung des Carbonyloxysulfodiäthyls

$$= CO \begin{matrix} SC_2H_5 \\ OC_2H_5 \end{matrix}$$

Man erhält diese Verbindung, wie schon oben bemerkt worden ist, durch Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf Natriummercaptid. Zur Darstellung verfuhr ich auf folgende Weise:

Mercaptan wurde mit etwa dem doppelten Volumen absoluten Aethers verdünnt, das Gemisch in einen mit Kältemischung umgebenen Kolben gegossen und nach und nach mit der entsprechenden Quantität Natrium versetzt. (Da die Reaction ziemlich heftig ist, so verhindert man zweckmässig die Verflüchtigung des Mercaptans durch Aufsetzen eines etwa 3—4 Fuss langen Glasrohrs.)

Nachdem die Wasserstoffentwickelung beendet ist, verbindet man den Kolben mit einem aufrecht stehenden Kühler und lässt den Chlorkohlensäureäther durch einen mit durchbohrtem Hahn versehenen Trichter langsam hinzufliessen. Jeder Tropfen des Aethers erzeugt mit dem Natriummercaptid eine lebhafte Reaction und ist es daher gut, die Masse so kalt als möglich zu erhalten.

Wenn der Phosgenäther nicht mehr einwirkt, die Reaction also beendet ist, so verdünnt man die Masse mit etwa dem doppelten Volumen Wasser, wodurch das gebildete Chlornatrium gelöst wird, während sich der die neue Verbindung enthaltende Aether als specifisch leichtere Schicht auf der Oberfläche abscheidet und leicht abzuheben ist.

Man trocknet die ätherische Lösung des Carbonyloxysulfodiäthyls und unterwirft dieselbe der Destillation, welche in drei Absätzen verläuft:

Die Bezeichnungsweise ist die von Schmitt und Glutz vorgeschlagene und empfiehlt sich namentlich durch die Möglichkeit, welche sie bietet, die Salze analog zu benennen. So würde z. B. xanthogensaures Kali den Namen Carbsulfüroxyäthylsulfokalium erhalten etc.

Zuerst destillirt der zur Verdünnung angewandte Aether nebst dem unzersetzt gebliebenen Mercaptan, dann steigt das Thermometer schnell auf 90° und nun langsam auf 110°, zwischen welchen Temperaturen der überschüssig zugesetzte Chlorkohlensäureäther übergeht; von hier ab zeigt sich abermals eine vermehrte Bewegung der Quecksilbersäule, welche erst bei 150° wieder stationär wird, und von dieser Temperatur bis 156° geht der ganze Rest der Flüssigkeit in die Vorlage über.

Das so zwischen 150—156° erhaltene Product wurde nochmals der fractionirten Destillation unterworfen und hierauf von den bei 154, 155 und 156° erhaltenen Destillaten Proben zur Analyse entnommen.

I. Analyse des bei 154° erhaltenen Productes:

0,3079 Grm. Substanz gaben 0,4915 CO_2 = 0,134 C.
0,2130 H_2O = 0,0236 H.
entspr.: 43,5 p.C. C, 7,7 p.C. H.

II. Analyse des bei 155° erhaltenen Productes:

0,3182 Grm. Substanz gaben 0,5090 CO_2 = 0,1388 C.
0,2160 H_2O = 0,024 H.
entspr.: 43,62 p.C. C, 7,54 p.C. H.

III. Analyse des bei 156° erhaltenen Productes:

0,2935 Grm. Substanz gaben 0,4854 CO_2 = 0,1324 C.
0,2044 H_2O = 0,0227 H.
entspr.: 45,11 p.C. C, 7,73 p.C. H.

Die nach der Carius'schen Methode, mit rauchender Salpetersäure und chromsaurem Kali, ausgeführte Schwefelbestimmung desselben Productes ergab:

0,5491 Grm. Substanz gaben 0,662 $BaSO_4$ = 0,1287 S.
entspr.: 23,43 p.C. S.

Die Formel $CO\begin{matrix}SC_2H_5\\OC_2H_5\end{matrix}$ verlangt:

		Berechnet.	Gefunden.
C_5	= 60	44,77	45,11
O_2	= 32	23,885	—
S	= 32	23,885	23,42
H_{10}	= 10	7,46	7,73
	134	100,00	

Die Zahlen der Analyse III. stimmen am besten mit der Formel überein, woraus hervorgeht, dass der Siedepunkt des reinen Aethers bei 156° liegt, und war auch die grösste Menge des zwischen 150—156° siedenden Productes bei dieser Temperatur übergegangen.

Das so dargestellte Carbonyloxysulfodiäthyl ist eine das Licht stark brechende, farblose Flüssigkeit von eigenthümlichem an faules Obst erinnerndem Geruch und aromatischem Geschmack. An der Luft erhitzt, verbrennt der Aether mit wenig leuchtender Flamme unter starker Entwickelung von schwefliger Säure. In Wasser ist er unlöslich; von Alkohol und gewöhnlichem Aether wird er leicht gelöst.

Spec. Gew. bei 18° C = 1,0285.

Die Einwirkung des Phosgenäthers auf Natriummermercaptid verläuft demnach folgendermassen:

$$\underset{\text{Phosgenäther}}{CO\begin{matrix}OC_2H_5\\Cl\end{matrix}} + \underset{\text{Natrium-mercaptid}}{C_2H_5.SNa} = \underset{\text{Carbonyloxy-sulfodiäthyl.}}{CO\begin{matrix}SC_2H_5\\OC_2H_5\end{matrix}} + NaCl.$$

Um die Constitution des Aethers sicher festzustellen, wurde derselbe den nachstehenden Einwirkungen unterworfen:

Verhalten gegen Kalihydrat.

Mischt man einer concentrirten Lösung von Kalihydrat in Alkohol einige Tropfen des Aethers hinzu und schüttelt tüchtig durch, so tritt nach kurzer Zeit Erwärmung ein, und die ganze Masse erstarrt beim Erkalten zu einem Brei von körnigen Krystallen.

(Bei Anwendung von nicht absolutem Alkohol setzt sich eine ölige Schicht zu Boden, welche aus einer concentrirten wässrigen Lösung der Krystalle besteht.)

Die Masse wurde auf einem Filter gesammelt, ausgewaschen und getrocknet. In Weingeist erwies sich die von der Mutterlauge befreite Substanz als unlöslich, auf Zusatz von Säuren entwickelte sie ein Gas, welches in Kalkwasser einen weissen Niederschlag erzeugte, ohne dass eine

erkennbare Spur von Schwefelkalium entstand, woraus hervorgeht, dass das Gas Kohlensäure und nicht Kohlenoxysulfid war.

Die Kaliumbestimmung ergab 56,7 p.C. Kalium, während $CO{OK \atop OK}$ 56,5 p.C. verlangt.

Die von dem kohlensauren Kali abfiltrirte Mutterlauge zeigte einen starken Mercaptangeruch und gab ein Destillat, welches mit Quecksilberchloridlösung sofort den bekannten Niederschlag von Quecksilbermercaptid erzeugte.

Die Einwirkung von Kaliumhydroxyl auf den Aether lässt sich also durch folgende Gleichung wiedergeben:

$$\underset{\text{Carbonyloxysulfodiäthyl.}}{CO{OC_2H_5 \atop SC_2H_5}} + 2\,KOH = CO{OK \atop OK} + \underset{\text{Mercaptan}}{C_2H_5SH} + \underset{\text{Alkohol.}}{C_2H_5OH}$$

Verhalten gegen Ammoniak.

Das Carbonyloxysulfodiäthyl wurde in Weingeist gelöst und mit der zur Zersetzung genügenden Menge alkoholischer Ammoniaklösung 4—6 Tage in einer gut verschlossenen Flasche sich selbst überlassen. Nach dieser Zeit machte sich beim Oeffnen ein starker Geruch nach Mercaptan bemerkbar, und die Flüssigkeit hinterliess nach dem Verdunsten prachtvolle Krystalle, welche sich sowohl durch ihren Schmelzpunkt und ihre Löslichkeit in Aether, als auch durch ihre grosse Krystallisationsfähigkeit als Urethan erwiesen.

Die Analyse ergab:

0,543 Grm. Substanz gaben bei 752 Mm. Druck und 11° = 74 Cc. N = 0,0873 N = 16,08 p.C. N.

Die Formel $CO{NH_2 \atop OC_2H_5}$ verlangt:

	Berechnet.	Gefunden.
C_3 = 36		
O_2 = 32		
N = 14	= 15,73 p.C. N	16,08 p.C. N
H_7 = 7		

Das Ammoniak wirkt also auf den Aether unter Bildung von Urethan und Mercaptan:

$$CO\begin{matrix}SC_2H_5\\OC_2H_5\end{matrix} + NH_3 = CO\begin{matrix}OC_2H_5\\NH_2\end{matrix} + C_7H_5HS.$$

Carbonyloxysulfodiäthyl. Urethan. Mercaptan.

Zersetzung des Aethers mit Wasser.

Erhitzt man den Aether mit Wasser in zugeschmolzenen Röhren etwa auf 160°, so entweicht beim Oeffnen ein Gas. welches sich durch seine Eigenschaften als Kohlensäure bekundet, während zugleich Mercaptan entsteht, das sich mittelst Quecksilberchloridlösung direct in der Flüssigkeit nachweisen lässt.

Bei Einwirkung von Wasser spaltet sich also der Aether unter Aufnahme der Elemente desselben in Kohlensäure, Mercaptan und Alkohol, wie folgende Gleichung zeigt:

$$CO\begin{matrix}SC_2H_5\\OC_2H_5\end{matrix} + H_2O = CO_2 + C_2H_5SH + C_2H_5OH$$

Carbonyloxysulfodiäthyl. Mercaptan. Alkohol.

Aus den bei der Einwirkung von Kaliumhydroxyl, Ammoniak und Wasser entstehenden Zersetzungsproducten, sowie aus der oben besprochenen Bildungsweise des Aethers geht hervor, dass sich die Zusammensetzung desselben am besten durch die Formel $CO\begin{matrix}SC_2H_5\\OC_2H_5\end{matrix}$ ausdrücken lässt. Die von Debus dargestellte isomere Verbindung giebt mit den genannten Körpern völlig verschiedene Zersetzungsproducte, wie ich weiter unten nachweisen werde.

Darstellung des Carbonyloxysulfodiäthyl aus dem Debus-Bender'schen Salze.

In einer früheren Abhandlung[1]) habe ich, gestützt auf die Entstehungsweise, dem von Debus durch Zersetzung des Xanthogensäureäthers mit Kaliumalkoholat

---

[1]) Dies Journ. 5, 476. 1872.

erhaltenen Salze die Formel $CS\genfrac{}{}{0pt}{}{OC_2H_5}{OK}$ beigelegt und in Folge des gleichen Verhaltens gegen Reagentien etc. auch für die, aus dem auf verschiedene Art erhaltenen Kohlenoxysulfid mit Kaliumalkoholat entstandenen Salze, diese Formel interpretirt.

Merkwürdiger Weise gaben aber alle diese Verbindungen bei der Behandlung mit Bromäthyl nicht, wie zu erwarten war, den Aether $CS\genfrac{}{}{0pt}{}{OC_2H_5}{OC_2H_5}$, welcher den Schwefel im Radical enthält, sondern den isomeren Körper $CO\genfrac{}{}{0pt}{}{SC_2H_5}{OC_2H_5}$, und ist daher anzunehmen, dass bei Behandlung des Xanthogensäureäthers mit Kaliumhydroxyl das Kalium den Schwefel an sich reisst, und so statt der Verbindung $CS\genfrac{}{}{0pt}{}{OC_2H_5}{OK}$ das isomere Carbonyloxyäthylsulfokalium $= CO\genfrac{}{}{0pt}{}{OC_2H_5}{SK}$ entsteht.

In der That gelang es mir bis jetzt nicht, diese Umwandlung durch Vermeidung der Wärmeentwickelung, sowohl bei Einwirkung des Kalihydrats auf den Xanthogensäureäther als auch bei Behandlung des so erhaltenen Salzes mit Bromäthyl zu verhindern; stets resultirte als Endproduct das Carbonyloxysulfodiäthyl.[1])

Die Darstellung der Verbindung auf diesem Wege ist sehr einfach:

Man löst eine gewogene Quantität des entweder aus Kohlenoxysulfid oder aus Xanthogensäureäther erhaltenen Salzes in Weingeist, setzt die äquivalente Menge Bromäthyl hinzu und schüttelt tüchtig um.

Nach einigen Minuten erwärmt sich die Masse, es ist

[1]) Auf Veranlassung des Herrn Professor Kolbe bin ich damit beschäftigt, diese Wanderung des Schwefels durch Anwendung von Lithiumhydroxyl an Stelle der betreffenden Kaliumverbindung zu verhindern und hoffe nächstens, Näheres über meine in dieser Richtung angestellten Versuche mittheilen zu können.

daher vortheilhaft, um die Verflüchtigung von Bromäthyl zu verhindern, den in Anwendung gebrachten Kolben mit einem Steigerohr zu versehen und, wenn nöthig, mit kaltem Wasser abzukühlen.

Sobald die Reaction beendet ist, verdünnt man die Flüssigkeit mit einer genügenden Menge Wasser, lässt den Aether absitzen und behandelt ihn genau in der unter I beschriebenen Weise.

Der Siedepunkt der Aether, welche aus den auf verschiedene Weise dargestellten Salzen erhalten sind, lag genau bei 156°, und stimmten auch die Zersetzungsproducte mit denen des aus Chlorkohlensäureäther erhaltenen Carbonyloxysulfodiäthyls überein, woraus hervorgeht, dass auch den auf diesem Wege erhaltenen Aethern die Formel $CO \begin{matrix} SC_2H_5 \\ OC_2H_5 \end{matrix}$ zukommt.

II. Darstellung des Carbsulfürdioxydiäthyls $= CS \begin{matrix} OC_2H_5 \\ OC_2H_5 \end{matrix}$.

Die einzige bis jetzt bekannte Darstellungsweise dieses Körpers ist die von Debus[1]) angegebene aus dem durch Behandlung von xanthogensaurem Kali mit Jod entstehenden

$$\text{Aethylbisulfocarbonsulfid} = \begin{matrix} CS \\ CS \end{matrix} \begin{matrix} OC_2H_5 \\ S_2 \\ OC_2H_5 \end{matrix}.$$

Letztgenannte Verbindung zerfällt beim Erhitzen in Schwefelkohlenstoff, Kohlenoxyd, Schwefel, Xanthogensäureäther und den Aether $CS \begin{matrix} OC_2H_5 \\ OC_2H_5 \end{matrix}$.

Der Siedepunkt des so dargestellten Carbsulfürdioxydiäthyls ist von Debus bei 161—162° angegeben, lässt sich aber sehr schwer bestimmen, da die Trennung von den übrigen Zersetzungsproducten nicht leicht gelingt.[2])

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 75, 136.

[2]) Durch einen vorläufigen Versuch habe ich mich überzeugt, dass

Das spec. Gewicht des bei 162° erhaltenen Productes ist nach den Angaben von Debus 1,032 bei 1°, nach meinen Versuchen 1,031 bei 19°. In den übrigen physikalischen Eigenschaften ist das Carbsulfürdioxydiäthyl dem isomeren Carbonyloxysulfodiäthyl sehr ähnlich.

Verhalten des Aethers $CS\begin{matrix}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{matrix}$ gegen Kalihydrat.

Nach der Angabe von Debus zerfällt die genannte Verbindung bei Behandlung mit weingeistiger Kalilösung in Carbonyloxyäthylsulfokalium = $CO\begin{matrix}OC_2H_5\\SK\end{matrix}$ und Alkohol.

Meine Versuche bestätigen dies, und ist das nebenbei entstehende kohlensaure Kali einer secundären Zersetzung zuzuschreiben, da man dessen Entstehung durch Abkühlung verhindern kann.

Die Einwirkung des Kaliumoxydhydrats lässt sich also durch folgendes Schema wiedergeben:

$$CS\begin{matrix}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{matrix} + KOH = CO\begin{matrix}OC_2H_5\\SK\end{matrix} + C_2H_5OH.$$

Carbsulfür-dioxydiäthyl — Carbonyloxyäthyl-sulfokalium.

Da das hier entstehende ätherschwefelkohlensaure Salz genau dieselben Reactionen giebt, wie die schon oben besprochene Debus'sche Verbindung, so glaube ich auch dieselbe Constitution für dasselbe annehmen zu dürfen.

Verhalten des Aethers $CS\begin{matrix}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{matrix}$ gegen Ammoniak.

Lässt man die weingeistige Lösung des Carbsulfürdioxydiäthyls, vermischt mit einer concentrirten alkoholischen Ammoniakflüssigkeit, einige Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so erhält man beim Verdunsten einen

---

der Aether $CS\begin{matrix}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{matrix}$ auch bei Einwirkung von Kohlensulfochlorid auf Kaliumalkoholat entsteht und ich werde, sobald ich grössere Mengen erhalte, den Siedepunkt der Verbindung genau festzustellen suchen.

Rückstand von wawellitartig gruppirten Nadeln, welche in allen ihren Reactionen mit Rhodanammon übereinstimmen.

Nebenbei entsteht stets eine geringe Menge von unterschwefligsaurem Ammon, welches sich durch seine Unlöslöslichkeit in ätherischem Weingeist leicht von dem Rhodanammon trennen lässt und durch sein Verhalten gegen concentrirte Salzsäure, Silberlösung, Jodlösung u. s. w. erkennbar ist. Wahrscheinlich rührt die Entstehung desselben von einer Verunreinigung des Aethers her.

Beim Erwärmen der Krystalle mit Kalilauge entwickelte sich ein intensiver Ammoniakgeruch; mit Eisenchlorid versetzt gab die kleinste Spur derselben sofort eine tief blutrothe Färbung.

Um jedoch sicher zu sein, dass das Rhodanammon keine Beimischung von isomerem Schwefelharnstoff enthielt, unterwarf ich dasselbe der fractionirten Krystallisation; jedoch gelang es mir auf diesem Wege nicht, irgend eine Spur des genannten Körpers zu erhalten.

Die Einwirkung des Ammoniaks auf das Carbsulfürdioxydiäthyl verläuft also im Sinne folgender Gleichung:

$$CS\begin{matrix}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{matrix} + 2\,NH_3 = CSN(NH_4) + 2\,C_2H_5OH$$

Carbsulfürdioxydiäthyl Rhodanammon Alkohol.

Nach den durch Einwirkung von Kaliumoxydhydrat und Ammoniak aus dem von Debus dargestellten einfach geschwefelten Kohlensäureäther erhaltenen Zersetzungsproducten zu urtheilen, lässt sich die Zusammensetzung dieser Verbindung durch die Formel $CS\begin{matrix}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{matrix}$ ausdrücken.

III. Darstellung des Carbonyldisulfodiäthyls $= CO\begin{matrix}SC_2H_5\\SC_2H_5\end{matrix}$.

Diese Verbindung erhielten Schmitt u. Glutz[1]) durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Rhodanäthyl, wie folgende Gleichung versinnlicht:

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 1, 166.

$$2\,(C_2H_5SCN) + 3\,H_2O + H_2SO_4 =$$
Rhodanäthyl

$$CO\begin{matrix}SC_2H_5\\SC_2H_5\end{matrix} + 2\,(H(NH_4)SO_4) + CO_2$$
Carbonyldisulfodiäthyl

Der Siedepunkt, die Reactionen und überhaupt alle Eigenschaften dieser Verbindung sind von diesen beiden Chemikern so genau festgestellt, dass ich nur auf die oben angeführte Abhandlung hinzuweisen brauche; jedoch möge es mir erlaubt sein, eine neue, sehr glatt verlaufende Darstellungsweise dieses Aethers zu beschreiben.

Im Besitz grösserer Quantitäten flüssigen Phosgens, und von der Ansicht ausgehend, dass sich dieser Körper in der Einwirkung auf Natriummercaptid dem Chlorkohlensäureäther analog verhalten werde, liess ich besagte Verbindungen auf einander einwirken.

Ich verfuhr in folgender Weise: Eine nach dem oben beschriebenen Verfahren dargestellte Quantität Natriummercaptid wurde in einem mit Kältemischung umgebenen Kolben so lange mit Phosgengas behandelt, als noch Absorption bemerkbar war. Die ganze Masse schüttelte ich alsdann zur Lösung des entstandenen Chlornatriums mit Wasser, und erhielt so die Verbindung, gelöst in dem bei der Darstellung des Natriummercaptids angewandten gewöhnlichen Aether, als spec. leichtere Schicht.

Nach dem Trocknen erhielt ich hieraus bei einmaliger Fraction ein Product, dessen Siedepunkt genau bei 196° lag, und war die Ausbeute der theoretisch berechneten Menge entsprechend.

Das so dargestellte Carbonyldisulfodiäthyl zeigte die von Schmitt u. Glutz beschriebenen Eigenschaften.

Das spec. Gewicht fand ich bei 19° = 1,085.

Die Analyse ergab:

0,274 Grm. Substanz gaben 0,3982 CO_2 = 0,1086 C
„ 0,1670 H_2O = 0,0185 H
entsprechend 39,63 p.C. C, 6,77 p.C. H.

Die Formel $CO\begin{matrix}SC_2H_5\\SC_2H_5\end{matrix}$

	verlangt:		Gefunden:
C_5	= 60	= 40,0	39,63 p.C. C
O	= 16	= 10,66	
S_2	= 64	= 42,66	
H_{10}	= 10	= 6,66	6,77 p.C. H
		100,00.	

Mit Ammoniak giebt der Aether Mercaptan und Harnstoff, mit Kaliumoxydhydrat Mercaptan und kohlensaures Kali, genau den Angaben der beiden obengenannten Chemiker entsprechend.

IV. Darstellung des Carbsulfüroxysulfodiäthyls

$$= CS \begin{matrix} OC_2H_5 \\ SC_2H_5 \end{matrix}.$$

Diese unter dem Namen Xanthogensäureäther bekannte Verbindung ist von Zeise entdeckt und von Debus[1]) ausführlicher beschrieben.

Letztgenannter Chemiker giebt an, dass man den Aether am besten durch achttägige Einwirkung von Chloräthyl auf xanthogensaures Kali erhalte.

Ich habe gefunden, dass man sich denselben in kürzester Zeit verschaffen kann, wenn man das Chloräthyl durch Bromäthyl ersetzt.

Die Reaction verläuft dann genau in der bei der Darstellung des Carbonyloxysulfodiäthyl angegebenen Weise und ist innerhalb einer Viertelstunde beendigt.

Der auf diesem Wege erhaltene Aether siedet bei 200° und hat ein spec. Gewicht von 1,085 bei 19° (Debus giebt 1,07 an).

Die Constitution desselben geht aus den mit Ammoniak und Kali resultirenden Zersetzungsproducten zur Genüge hervor und glaube ich, da diese Reactionen sowohl von Debus, als auch von Schmitt u. Glutz[2]) genau studirt sind, dieselben nur kurz anführen zu müssen.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **75**, 125.

[2]) Ber. Berl. chem. Ges. **1**, 166.

Bei Behandlung des Xanthogensäureäthers mit weingeistigem Ammoniak in der schon oft beschriebenen Weise resultiren Xanthogenamid und Mercaptan:

$$CS\begin{matrix}OC_2H_5\\SC_2H_5\end{matrix} + NH_3 = CS\begin{matrix}OC_2H_5\\NH_2\end{matrix} + C_2H_5HS.$$

In anderer Weise verläuft diese Einwirkung von Ammoniak, wenn man den Aether mit wässeriger Ammoniaklösung in Röhren einschliesst und einige Stunden auf etwa 120—140° erhitzt. Beim Oeffnen zeigt sich ein geringer Druck, und man bemerkt dann auf der Oberfläche der Flüssigkeit eine ölige Schicht, welche von Mercaptan herrührt. Die Flüssigkeit hinterlässt nach dem Abdampfen Krystalle, die nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol reines Rhodanammonium ergeben, jedoch entsteht auch hier gerade wie bei der Behandlung des Aethers $CS\begin{matrix}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{matrix}$ mit Ammoniak, als Nebenproduct unterschwefligsaures Ammon.

Bei der Behandlung des Xanthogensäureäthers mit wässeriger Ammoniaklösung ist also der Vorgang folgender:

$$\underset{\text{Carbsulfüroxysulfo-diäthyl}}{CS\begin{matrix}OC_2H_5\\SC_2H_5\end{matrix}} + 2\,NH_3 = \underset{\text{Rhodanammon}}{CSN(NH_4)} + \underset{\text{Alkohol}}{C_2H_5OH} + \underset{\text{Mercaptan}}{C_2H_5SH}$$

Bei Einwirkung von Kaliumhydroxyl entstehen Carbonyloxyäthylsulfokalium und Mercaptan.

$$\underset{\text{Xanthogensäureäther}}{CS\begin{matrix}OC_2H_5\\SC_2H_5\end{matrix}} + KHO = CO\begin{matrix}OC_2H_5\\SK\end{matrix} + \underset{\text{Mercaptan}}{C_2H_5HS}$$

Ueber die wahrscheinliche Constitution des hier entstehenden Kalisalzes habe ich mich schon oben ausgesprochen.

V. Darstellung des Carbsulfürdisulfodiäthyls $CS\begin{matrix}SC_2H_5\\SC_2H_5\end{matrix}$.

Dieser Aether, welchen man auch mit dem Namen Trisulfocarbonsäureäther bezeichnen kann, wurde von

Schweitzer und Löwig 1844 zuerst dargestellt; jedoch hatten diese Chemiker, nach ihrer Siedepunktsbestimmung zu urtheilen, ein sehr unreines Product in Händen, und ist es das Verdienst von Debus[1]), den Siedepunkt des reinen Aethers zuerst festgestellt zu haben; er fand denselben bei 237—240°.

Später bestätigte Husemannn[2]) diese Angabe, indem er den Siedepunkt genau bei 240° fand und zugleich eine neue Darstellungsmethode mit Hülfe von Jodäthyl angab.

Da jedoch das Jod wegen seines hohen Preises gegenwärtig nicht gern benutzt wird, so versuchte ich die Darstellung des Aethers mit Bromäthyl.

Husemann sagt von der Einwirkung dieses Körpers auf das trisulfocarbonsaure Kali, dieselbe erfordere bei gewöhnlicher Temperatur einen Zeitraum von 4—6 Tagen; meine Versuche ergaben ein anderes Resultat. Denn giesst man das Bromäthyl direct zu dem durch Fällung mit Weingeist (s. Ann. Chem. Pharm. **123**, 67) erhaltenem trisulfocarbonsaurem Salze, so tritt nach Verlauf einiger Minuten Erwärmung ein, so dass man genöthigt ist, die Mischung abzukühlen, und innerhalb 20 Minuten ist die Reaction beendet.

Der so gewonnene Aether zeigt nach dem Waschen und Trocknen bei der Destillation einen Siedepunkt von 240° und ist die Ausbeute sehr zufriedenstellend.

Behandlung des Trisulfocarbonsäureäthers mit Kali.

Mischt man einer Lösung der Verbindung in Weingeist die entsprechende Menge Kaliumalkoholat hinzu, so findet man nach Verlauf von 1—2 Tagen fast die ganze Flüssigkeit zu einem Aggregat von nadelförmigen Krystallen erstarrt, welche in der Form und in dem Verhalten genau mit dem schon oft besprochenen Carbonyloxyäthylsulfokalium übereinstimmten.

Die Kaliumbestimmung ergab: 27,423 p.C. Kalium.

Die Formel $CO\begin{matrix}OC_2H_5\\SK\end{matrix}$ verlangt 27,346 p.C. K.

[1]) Ann. Chem. Pharm. **75**, 147.

[2]) Ann. Chem. Pharm. **123**, 67.

Die von den Krystallen abgepresste Mutterlauge zeigt sehr starken Mercaptangeruch, und lässt sich demnach die Einwirkung des Kalis auf den Aether folgendermaassen darstellen:

$$CS\begin{matrix}SC_2H_5\\SC_2H_5\end{matrix} + 2\ KOH = CO\begin{matrix}OC_2H_5\\SK\end{matrix} + 2\ C_2H_5HS.$$

Zersetzung des Carbsulfürdisulfodiäthyls mit Ammoniak.

Diese Reaction ist von Husemann ausgeführt, welcher sie in der Hoffnung unternahm, den damals noch nicht dargestellten Schwefelharnstoff auf diesem Wege zu erhalten.

In der That war auch die Entstehung dieses Körpers bei der Einwirkung von Ammoniak sowohl auf diesen Aether als auch auf das Carbsulfürdioxydiäthyl zu erwarten; jedoch entsteht auch hier, wie bei der letztgenannten Verbindung Rhodanammonium mit dem Unterschiede, dass bei der ersteren Mercaptan auftritt, während der Aether $CS\begin{matrix}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{matrix}$ Alkohol als Nebenproduct giebt.

Die Reaction verläuft demnach, wie meine Versuche bestätigen, wie folgt:

$$\underset{\text{Trisulfocarbonsäureäther}}{CS\begin{matrix}SC_2H_5\\SC_2H_5\end{matrix}} + 2\ NH_3 = \underset{\text{Rhodanammon}}{CSN(NH_4)} + \underset{\text{Mercaptan}}{2\ C_2H_5HS}$$

Um eine bequeme Uebersicht zu erhalten, möge es gestattet sein, die einzelnen Bildungsweisen, Reactionen, Siedepunkte und spec. Gewichte der Aether noch einmal zusammen zu stellen und bei den Zersetzungsgleichungen den Kohlensäureäther mit zu berücksichtigen.

A. Bildungsweisen der Aether.

I. $CO\begin{matrix}SC_2H_5\\OC_2H_5\end{matrix}$ = Carbonyloxysulfodiäthyl.

1) Durch Behandlung von Chlorkohlensäureäther mit Natriummercaptid. (F. Salomon.)

2) Zersetzung des Salzes $CO\begin{matrix}OC_2H_5\\SK\end{matrix}$ mit Bromäthyl. (Derselbe.)



II. $CS\begin{matrix}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{matrix}$ = Carbsulfürdioxydiäthyl.

1) Aus dem Aethylbisulfocarbonsulfid beim Erhitzen. (Debus.)

III. $CO\begin{matrix}SC_2H_5\\SC_2H_5\end{matrix}$ = Carbonyldisulfodiäthyl.

1) Durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Rhodanäthyl. (Schmitt u. Glutz.)

2) Bei Behandlung von Natriummercaptid mit Phosgengas. (F. Salomon.)

IV. $CS\begin{matrix}OC_2H_5\\SC_2H_5\end{matrix}$ = Carbsulfüroxysulfodiäthyl.

1) Durch Einwirkung von Chlor-, Brom- oder Jodäthyl auf Carbsulfüroxyäthylsulfokalium (xanthogensaures Kali). (Debus, Salomon.)

2) Durch Erhitzen von Aethylbisulfocarbonsulfid. (Debus.)

V. $CS\begin{matrix}SC_2H_5\\SC_2H_5\end{matrix}$ = Carbsulfürdisulfodiäthyl.

1) Durch Behandlung von trisulfocarbonsaurem Kali mit Chlor-, Brom- oder Jodäthyl. (Schweitzer, Husemann.)

B. Verhalten der Aether gegen Kaliumoxydhydrat.

1) $$CO\begin{matrix}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{matrix} + 2\ KOH = CO\begin{matrix}OK\\OK\end{matrix} + 2\ C_2H_5OH$$

Carbonyldioxydiäthyl — Kohlensaures Kali — Alkohol

2) $$CO\begin{matrix}OC_2H_5\\SC_2H_5\end{matrix} + 2\ KOH = CO\begin{matrix}OK\\OK\end{matrix} + C_2H_5OH + C_2H_5SH$$

Carbonyloxysulfodiäthyl — Kohlensaures Kali — Mercaptan

3) $$CO\begin{matrix}SC_2H_5\\SC_2H_5\end{matrix} + 2\ KOH = CO\begin{matrix}OK\\OK\end{matrix} + 2\ C_2H_5SH$$

Carbonyldisulfodiäthyl — Kohlensaures Kali — Mercaptan

4) $$CS\begin{matrix}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{matrix} + KOH = CO\begin{matrix}OC_2H_5\\SK\end{matrix} + C_2H_5OH$$

Carbsulfürdioxydiäthyl — Carbonyloxyäthylsulfokalium — Alkohol

5) $CS\begin{matrix}OC_2H_5\\SC_2H_5\end{matrix} + KOH = CO\begin{matrix}OC_2H_5\\SK\end{matrix} + C_2H_5SH$

Carbsulfüroxysulfodiäthyl — Carbonyloxyäthylsulfokalium — Mercaptan

6) $CS\begin{matrix}SC_2H_5\\SC_2H_5\end{matrix} + KOH + C_2H_5OH = CO\begin{matrix}OC_2H_5\\SK\end{matrix} + 2\,C_2H_5SH$

Carbsulfürdisulfodiäthyl — Carbonyloxyäthylsulfokalium — Mercaptan

Vergleicht man diese Reactionen mit einander, so findet man, dass die Carbonyl haltenden Aether stets kohlensaures Kali und die ihrem Schwefelgehalt entsprechende Menge Mercaptan geben, während die das Radical CS enthaltenden Verbindungen das Salz $CO\begin{matrix}OC_2H_5\\SK\end{matrix}$ und ein Molekül Mercaptan weniger, als Atome Schwefel in ihnen enthalten sind, liefern.

C. Verhalten der Aether gegen Ammoniak.

1) $CO\begin{matrix}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{matrix} + 2\,NH_3 = CO\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix} + 2\,C_2H_5OH$

Carbonyldioxydiäthyl — Harnstoff — Alkohol

2) $CO\begin{matrix}SC_2H_5\\OC_2H_5\end{matrix} + NH_3 = CO\begin{matrix}OC_2H_5\\NH_2\end{matrix} + C_2H_5SH$

Carbonyloxysulfodiäthyl — Urethan — Mercaptan

3) $CO\begin{matrix}SC_2H_5\\SC_2H_5\end{matrix} + 2\,NH_3 = CO\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix} + 2\,C_2H_5SH$

Carbonyldisulfodiäthyl — Harnstoff — Mercaptan

4) $CS\begin{matrix}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{matrix} + 2\,NH_3 = CSN(NH_4) + 2\,C_2H_5OH$

Carbsulfürdioxydiäthyl — Rhodanammon — Alkohol

5) $CS\begin{matrix}OC_2H_5\\SC_2H_5\end{matrix} + 2\,NH_3 = CSN(NH_4) + C_2H_5SH + C_2H_5OH$

Carbsulfüroxysulfodiäthyl — Rhodanammon — Mercaptan

6) $CS\begin{matrix}SC_2H_5\\SC_2H_5\end{matrix} + 2\,NH_3 = CSN(NH_4) + 2\,C_2H_5SH$

Carbsulfürdisulfodiäthyl — Rhodanammon — Mercaptan

Auch hier zeigt sich das gleiche Gesetz; der im Radical enthaltene Schwefel geht in die neue Verbindung über, während der an die Aethylgruppe gebundene als Mercaptan austritt. Da Urethan unter den geeigneten Bedingungen in Harnstoff übergeht, so wird auch bei 2, ebenso wie bei 1 und 3 durch weitere Einwirkung von Ammoniak Harnstoff entstehen können.

D. Vergleichung der Siedepunkte.

	Formel	Siedepunkt
1)	$CO\begin{matrix}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{matrix}$	= 125°
2)	$CO\begin{matrix}OC_2H_5\\SC_2H_5\end{matrix}$	= 156°
3)	$CS\begin{matrix}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{matrix}$	= 161°
4)	$CO\begin{matrix}SC_2H_5\\SC_2H_5\end{matrix}$	= 196°
5)	$CS\begin{matrix}OC_2H_5\\SC_2H_5\end{matrix}$	= 200°
6)	$CS\begin{matrix}SC_2H_5\\SC_2H_5\end{matrix}$	= 240°

1) – 2): Diff. 31°
2) – 3): Diff. 5°
2) – 4): Diff. 40°
3) – 5): Diff. 39°
4) – 5): Diff. 4°
5) – 6): Diff. 40°

Man sieht aus dieser Zusammenstellung:

1) Dass der jedesmalige Eintritt von einem Atom Schwefel bei den dasselbe Radical enthaltenden Aethern eine Siedepunktserhöhung von 40° bewirkt.

2) Dass diese Regel nur zwischen dem Carbonyldioxydiäthyl und dem Carbonyloxysulfodiäthyl nicht zutrifft, deren Siedetemperaturen um 31° differiren, was Folge einer mit dem Eintritt von Schwefel geschehenden Verdichtung sein kann.

3) Dass der Eintritt des Schwefels in das Radical eine Erhöhung des Siedepunkts um 4—5° hervorbringt.

E. Specifische Gewichte der Aether.

Temperatur 19°.

1) $CO \begin{matrix} OC_2H_5 \\ OC_2H_5 \end{matrix} = 0,975$

2) $CO \begin{matrix} OC_2H_5 \\ SC_2H_5 \end{matrix} = 1,0285$

3) $CS \begin{matrix} OC_2H_5 \\ OC_2H_5 \end{matrix} = 1,0325?$

4) $CO \begin{matrix} SC_2H_5 \\ SC_2H_5 \end{matrix} = 1,085$

5) $CS \begin{matrix} OC_2H_5 \\ SC_2H_5 \end{matrix} = 1,085$

6) $CS \begin{matrix} SC_2H_5 \\ SC_2H_5 \end{matrix} = 1,152$

Auch unter den specifischen Gewichten der Aether scheinen gewisse Beziehungen vorhanden zu sein, wenigstens lässt sich aus dem Verhalten von 4 und 5 der Schluss ziehen, dass die isomeren Aether gleiche spec. Gewichte haben. Jedoch muss erst dasselbe bei den Verbindungen 2 und 3 nachgewiesen werden, was vorläufig an der Schwierigkeit scheitert, den Aether $CS \begin{matrix} OC_2H_5 \\ OC_2H_5 \end{matrix}$ ganz rein zu erhalten.

Wenn auch diese Zusammenstellungen im Allgemeinen ein ziemlich befriedigendes Resultat liefern, so ist es doch fraglich, ob z. B. die hier aufgefundenen Regelmässigkeiten in Betreff der Siedepunkte auch auf andere Verbindungen auszudehnen sind, und möchte ich dieses, da noch zu wenig Thatsachen vorliegen, vorläufig dahingestellt sein lassen.

So zeigen z. B. die Siedepunkte von Alkohol und Mercaptan eine Abweichung, welche den hier berücksichtigten Erfahrungen geradezu entgegengesetzt ist, und die sich bis jetzt noch nicht erklären lässt.

Am Schluss der Arbeit möge es mir noch gestattet sein, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Kolbe, für die freundliche Unterstützung, welche er mir im Verlauf derselben in so reichem Masse zu Theil wer-

den liess, und dem Herrn Professor Carstanjen für seine freundlichen Rathschläge meinen Dank auszusprechen.

Ueber die Brechungsexponenten der geschwefelten Substitutionsproducte des Kohlensäureäthers;

von

Dr. Eilhard Wiedemann.

Durch die Güte des Herrn Dr. Salomon (vergl. die vorstehende Abhandlung) war mir eine Reihe interessanter organischer Verbindungen zur Untersuchung auf ihre Brechungsexponenten zur Verfügung gestellt. Diese Körper leiten sich aus dem Kohlensäureäthyläther

$$\text{I.}\quad CO \begin{cases} OC_2H_5 \\ OC_2H_5 \end{cases}$$

ab durch Ersetzung von resp. ein, zwei oder drei Sauerstoffatomen durch ein, zwei oder drei Schwefelatome. Man erhält so die Verbindungen:

$$\text{II.}\quad CO \begin{cases} SC_2H_5 \\ OC_2H_5 \end{cases}$$

$$\text{III.}\quad CO \begin{cases} SC_2H_5 \\ SC_2H_5 \end{cases}$$

$$\text{IV.}\quad CS \begin{cases} OC_2H_5 \\ OC_2H_5 \end{cases}$$

$$\text{V.}\quad CS \begin{cases} SC_2H_5 \\ OC_2H_5 \end{cases}$$

$$\text{VI.}\quad CS \begin{cases} SC_2H_5 \\ SC_2H_5 \end{cases}$$

Diese Körper lassen sich in zwei Reihen ordnen: I, II, III und IV, V, VI, von denen die eine das Radical CO, die andere das Radical CS enthält. Unter diesen

Verbindungen sind einander isomer II und IV, sowie III und V.

Die Bestimmungen der Brechungsexponenten wurden nach der bekannten Methode mittelst eines Prismas und der Einstellung auf das Minimum der Ablenkung bei jedem Körper bei zwei Temperaturen, die nahe an 18° lagen, für die Linien des Lithium (Li), des Natrium (Na) und des Thallium (Tl) ausgeführt.

Für die letzte Verbindung VI konnten die Messungen nur für die Lithium- und die Natriumlinie angestellt werden, da alle brechbareren Strahlen von der Mitte des Grün an absorbirt wurden.

Die folgenden Zahlen sind durch Interpolation aus den gemessenen für die Temperatur 18,2° berechnet worden.

			Li	Na	Tl
I.	CO	OC_2H_5 OC_2H_5	1,3837	1,3858	1,3876
II.	CO	SC_2H_5 OC_2H_5	1,4479	1,4513	1,4544
III.	CO	SC_2H_5 SC_2H_5	1,5168	1,5237	1,5287
IV.	CS	OC_2H_5 OC_2H_5	1,4563	1,4601	1,4632
V.	CS	SC_2H_5 OC_2H_5	1,5304	1,5370	1,5431
VI.	CS	SC_2H_5 SC_2H_5	1,6105	1,6210	

Hieraus ergeben sich die folgenden Differenzen der Brechungsexponenten:

	Li	Na	Tl
II—I.	0,0642	0,0655	0,0668
III—II.	0,0707	0,0724	0,0743
V—IV.	0,0741	0,0769	0,0792
VI—V.	0,0801	0,0840	—
IV—I.	0,0726	0,0743	0,0763
V—II.	0,0825	0,0857	0,0887
VI—III.	0,0919	0,0973	—
IV—II.	0,0084	0,0088	0,0095
V—III.	0,0118	0,0133	0,0144

Aus diesen Zahlen folgt für die vorliegenden Substanzen:

1) In allen Fällen steigt der Brechungsexponent, wenn an Stelle eines Atomes Sauerstoff ein Atom Schwefel tritt, und zwar um so mehr, je mehr Schwefel bereits in der Verbindung enthalten ist.

2) Dem entsprechend sind die Brechungsexponenten der Verbindungen, die CS als Radical enthalten, grösser, als die der analogen, CO im Radical enthaltenden Verbindungen.

3) Ebenso wächst der Brechungsexponent, wenn ausser dem Radical an Stelle des Sauerstoffes erst ein und dann noch ein zweites Atom Schwefel tritt, im letzten Falle mehr als im ersten.

4) Die isomeren Körper II und IV und III sowie V haben ganz verschiedene Brechungsexponenten und zwar hat in beiden Fällen die Verbindung den grösseren, welche den Schwefel im Radical enthält. Es zeigt dies, dass die Stellung des Schwefelatomes in einer ganz bestimmten Weise den Werth des Brechungsexponenten beeinflusst. Vielleicht kann dies umgekehrt zur Erkennung der chemischen Constitution benutzt werden.

Ueber das Verhalten einiger Alkaloïde gegen Zucker und Schwefelsäure;

von

R. Schneider.

(Aus Pogg. Ann. **147,** 128.)

Bekanntlich hat Schultze[1]) schon vor langer Zeit nachgewiesen, dass die sogenannten Proteïnstoffe bei der Berührung mit Zucker und Schwefelsäure schön violettroth gefärbt werden. Die pflanzlichen Proteïnstoffe verhalten sich hinsichtlich dieser Reaction genau wie die thierischen.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **71,** 266.

Von anderen dem Pflanzenreiche entstammenden Stoffen zeigen nach Schultze's Beobachtungen die fetten Oele, so namentlich Mandelöl, Olivenöl, Mohnöl, Rüböl und Hanföl, gegen Zucker und Schwefelsäure ein den Proteïnstoffen ganz ähnliches Verhalten. Ausser diesen genannten sind meines Wissens bis jetzt keine Stoffe vegetabilischen Ursprungs bekannt, die bei der Behandlung mit Zucker und Schwefelsäure charakteristische Farbenerscheinungen darbieten.

Ich habe nun kürzlich bei Versuchen, die für den Zweck einer Vorlesung über forensische Analyse angestellt wurden, beobachtet, dass auch Morphin sich bei der Berührung mit Zucker und Schwefelsäure in sehr charakteristischer Weise und zwar prachtvoll purpurroth färbt. Diese Beobachtung hat mich veranlasst, alle wichtigeren Alkaloïde — mit Ausnahme derjenigen, die wie Papaverin, Solanin und Veratrin schon durch Schwefelsäure allein intensiv gefärbt werden — auf ihr Verhalten gegen Zucker und Schwefelsäure zu untersuchen. Die Ergebnisse dieser Untersuchung finden sich im Folgenden kurz zusammengestellt.

Morphin. Bringt man zu einem auf eine Porzellanplatte aufgetragenen Tropfen concentrirter reiner Schwefelsäure eine kleine Quantität (einige Milligramme) eines aus 1 Theil Morphin (oder einem Morphinsalz) und 6 bis 8 Theilen Zuckerpulver bereiteten innigen Gemenges, so färbt sich dieses sofort schön purpurroth. Die Farbe, deren Intensität so gross ist, dass von einer Bräunung des Zuckers gar nichts bemerkt wird, hält sich einige Zeit (je nach der Menge der angewandten Substanz $^1/_4$ bis $^1/_2$ Stunde) unverändert; allmählich geht das Purpurroth in Blauviolett, dann in schmutzig Blaugrün über, schliesslich erscheint die Flüssigkeit schmutzig gelb. Diese Farbenveränderungen sind die Folge der Anziehung von Feuchtigkeit durch die Schwefelsäure, denn fügt man der purpurrothen Substanz eine Spur Wasser hinzu, so treten schnell die eben erwähnten Farbennüancen in derselben Reihenfolge auf.

Aber auch Gemenge, die neben sehr wenig Morphin verhältnissmässig viel Zucker enthalten, werden durch Schwefelsäure noch deulich roth gefärbt. Wie scharf die Reaction ist und wie kleine Mengen Morphin sich vermittelst derselben noch nachweisen lassen, ergiebt sich aus folgenden Beispielen.

1) 1 Milligramm von einem Pulver, das aus 0,06 Grm. salzsaurem Morphin und 0,401 Grm. Zucker bestand, nahm bei der Behandlung mit einem Tropfen concentrirter Schwefelsäure eine schön purpurrothe Farbe an, die sich eine halbe Stunde lang bei voller Intensität erhielt. Die in der angewandten Substanz enthaltene Morphinmenge betrug sehr nahe 0,0001 Grm.
2) Von einem innigen Gemenge, aus 0,001 Grm. Morphin und 0,099 Grm. Zucker bestehend, gab 1 Milligramm — worin 0,00001 Grm. Morphin — noch eine vollkommen deutliche Reaction; doch ging die Farbe schon nach etwa 10 Minuten in ein unansehnliches Blauviolett über.

Kommt es darauf an, in verdünnten Lösungen von Morphinsalzen die Base nachzuweisen, so ist es am Besten, in ein Tröpfchen der Lösung soviel Zuckerpulver einzutragen, als sich darin zu lösen vermag, darauf dicht neben die Probe ein Tröpfchen conc. Schwefelsäure zu bringen und durch Neigen des Gefässes zu bewirken, dass beide Flüssigkeiten sich an den Rändern berühren. Sehr bald zeigt sich an der Berührungsgränze eine schön rosenrothe Zone, je nach der Menge des vorhandenen Morphins von hellerem oder tieferem Farbenton.

Nach dem hier Mitgetheilten dürfte es kaum zweifelhaft sein, dass die in Rede stehende Reaction zur Nachweisung des Morphins auch in forensischen Fällen mit Vortheil benutzt werden kann.

Codeïn. Das Codeïn verhält sich gegen Zucker und Schwefelsäure dem Morphin ähnlich, doch findet insofern ein Unterschied statt, als die Reaction bei Codeïn am deutlichsten dann auftritt, wenn die Schwefelsäure nicht die höchste Concentration besitzt oder wenn überhaupt

wenig Wasser zugegen ist. In grösster Deutlichkeit und Schönheit sieht man die Reaction eintreten, wenn man ein Körnchen Codeïn auf einem Uhrglas mit ein paar Tropfen mässig concentrirter Zuckerlösung übergiesst und dann einige Tropfen Schwefelsäure zufügt: das Codeïnkryställchen umgiebt sich alsbald mit einer prächtig purpurrothen Zone, die sich allmählich in der Flüssigkeit ausbreitet. Erst nach etwa einer halben Stunde nimmt die Intensität der Farbe etwas ab; diese geht zunächst in ein schmutziges Blauviolett und schliesslich in gelblich Braun über.

Nicht minder schön als nach dem eben angegebenen Verfahren wird die Reaction dann erhalten, wenn man ein Kryställchen von Codeïn, das kaum 1 Mgrm. zu betragen braucht, in einem Tropfen conc. Schwefelsäure möglichst fein vertheilt und dann einen Tropfen einer conc. Zuckerlösung so zugiebt, dass sie von der Seite in die Schwefelsäure eindringt: alsbald erscheint die Gränze der Zuckerlösung von einer rosenrothen Zone umsäumt.

Es ist meine Ansicht, dass die hier besprochene Reaction vor den sonst üblichen Methoden zur Nachweisung des Codeïns den Vorzug grösserer Schärfe voraus hat. Eine Verwechslung mit Morphin erscheint ausgeschlossen, da das Codeïn aus alkalischer Lösung leicht auf Chloroform übertragen wird, was bekanntlich beim Morphin nicht der Fall ist.

Die übrigen Opiumbasen, so namentlich Narcotin und Narceïn, zeigen, mit Zucker und Schwefelsäure behandelt, kein charakteristisches Verhalten. Narcotin bewirkt mahagonibraune, an einzelnen Stellen röthlichbraune Färbung; Narceïn, mit Zucker oder conc. Zuckerlösung gemengt, giebt auf Zusatz von conc. Schwefelsäure eine schmutzig grünbraune Masse.

Die sämmtlichen Chinabasen bieten gleichfalls bei der Behandlung mit Zucker und Schwefelsäure bemerkenswerthe Erscheinungen nicht dar. Lässt man die Schwefelsäure im höchst concentrirten Zustande auf trockne Gemenge einer Chinabase mit Zucker einwirken, so tritt Bräunung ein, wie wenn reiner Zucker vorhanden wäre.

In mässig concentrirten wässrigen Zuckerlösungen, die eine Chinabase oder das Salz einer solchen enthalten, bringt Schwefelsäure gar keine besondere Färbung hervor, nur zeigt sich bei Chinin die Erscheinung der Fluorescenz mit grösster Deutlichkeit.

Auch Strychnin und Brucin zeigen nichts Charakteristisches.

Dasselbe gilt von Atropin, Colchicin, Emetin und Pikrotoxin.

Aconitin dagegen verhält sich eigenthümlich. Wird nämlich eine geringe Menge desselben (etwa 1 Mgrm.) in einem Tropfen mässig concentrirter Zuckerlösung vertheilt und dann ein Tröpfchen concentrirte Schwefelsäure eingebracht, so zeigt sich an der Gränze zwischen Zuckerlösung und Schwefelsäure eine schön rosenrothe Zone, deren Farbe indess ziemlich schnell in schmutzig Violett und Braun übergeht.

Dies Verhalten ist höchst charakteristisch und es dürfte um so mehr Beachtung verdienen, als die zur Nachweisung des Aconitins bisher vorgeschlagenen chemischen Reactionen nicht eben zu den schärfsten und zuverlässigsten gehören.

Allerdings hat das Verhalten des Aconitins gegen Zucker und Schwefelsäure eine gewisse Aehnlichkeit mit dem des Morphins, noch mehr mit dem des Codeïns, doch ist eine Verwechselung mit diesen beiden Stoffen nicht wohl möglich. Bedient man sich nämlich zur Abscheidung der Basen des Verfahrens von Dragendorff, so gehen nur Aconitin und Codeïn — nicht Morphin — aus alkalischer Lösung auf Benzol über; Aconitin und Codeïn aber können sehr gut von einander getrennt und unterschieden werden, da das erstere in Wasser fast unlöslich ist, während Codeïn sich besonders in heissem Wasser leicht auflöst.

Delphinin. Auch das Delphinin verhält sich unter gewissen Bedingungen charakteristisch gegen Zucker und Schwefelsäure. Zerreibt man auf weisser Porzellanplatte ein Körnchen Delphinin in einem Tropfen concentrirter

Zuckerlösung und lässt dann mitten in die Zuckerlösung ein Tröpfchen conc. Schwefelsäure fallen, so entsteht ein anfangs gelber, bald gelbbraun werdender Fleck, der sich allmählich mit einem schmutzig grünen Saum umkleidet. Lässt man nun, wenn diese Erscheinungen eingetreten sind, da wo die Schwefelsäure eingetragen wurde, ein Tröpfchen Wasser einfallen, so färbt sich der bis dahin bräunliche Fleck prachtvoll grün.

Diese Grünfärbung, wennschon sie von nur kurzem Bestand ist (sie geht ziemlich schnell in schmutzig Grün, dann in Braun über), ist in hohem Maasse bezeichnend für das Delphinin und sie gestattet die sichere Nachweisung dieser Basis, für die es bisher an einer scharfen Reaction fehlte.

Chelerythrin. Chelerythrin in kleiner Menge in etwas concentrirter Zuckerlösung vertheilt, giebt auf Zusatz von conc. Schwefelsäure eine wenig charakteristische und wenig beständige schmutzig blauviolette Färbung, nicht unähnlich derjenigen, die bei der Behandlung des Colchicins mit conc. Salpetersäure auftritt.

Chelidonin. Weit charakteristischer als Chelerythrin verhält sich Chelidonin. Vertheilt man ein Körnchen dieses Alkaloïdes durch Zerreiben in einem Tropfen concentrirter Zuckerlösung und giebt man von der Seite einen Tropfen conc. Schwefelsäure zu, so erscheint da, wo Zuckerlösung und Schwefelsäure in einander übertreten, eine schön rothviolette Färbung. Bei Anwesenheit von etwas mehr Chelidonin ist die Farbe anfangs prachtvoll blauviolett, und die Erscheinungen sind dann ziemlich ähnlich denen, die bei der Behandlung des Strychnins mit conc. Schwefelsäure und zweifach chromsaurem Kali auftreten.

Bringt man umgekehrt zu Chelidonin, das in einem Tropfen conc. Schwefelsäure vertheilt ist, conc. Zuckerlösung, so beobachtet man nur eine wenig charakteristische Bräunung. Daraus folgt, dass ein grösserer Ueberschuss von Schwefelsäure dem Eintreten der charakteristischen Rothfärbung hinderlich ist.

Ueber die Nitrirung des Anthrachinons;

von

Rud. Boettger und **Theodor Petersen.**

Neuerdings haben wir Anthrachinon direct mit Salpetersäure auch in das durch conc. Salpeter-Schwefelsäure leicht zu erhaltende α Dinitroderivat übergeführt. Zu dem Zweck muss Anthrachinon oder α Mononitroanthrachinon mit überschüssiger rother rauchender Salpetersäure von 1,52 spec. Gew. Stunden lang im Sieden erhalten werden. Enthält das nach unserer Methode aus der salpetersauren Auflösung mit Wasser gefällte mononitrirte Product mehr wie Spuren des Dinitrokörpers, so färbt es sich beim Aussüssen mit kaltem Wasser schwach röthlich, eine Erscheinung, welche wir bei dem fein vertheilten α Dinitroanthrachinon selbst regelmässig beobachteten.

Die Salpetersäure von weniger als 1,44 spec. Gew. greift darin gelöstes Anthrachinon selbst bei längerem Kochen so gut wie gar nicht an.

Chemischer Rückblick auf das Jahr 1872.

Es ist ein erfreuliches Zeichen der Zeit, dass jetzt, wo in Folge der grossen Ereignisse der Jahre 1870 und 1871 ein frischer Geist Deutschland durchströmt und wo nach den schweren politischen Kämpfen ein anderer nicht minder heftiger Kampf entbrannt ist, der Kampf um die Herrschaft des freien Geistes und der freien Forschung mit dem von Herrschsucht dictirten Verdummungssystem des Jesuitismus und der starren Orthodoxie, dass gerade jetzt

die deutsche Jugend in richtiger Erkenntniss der Wahrheit, dass Wissen und Forschen eine unbesiegbare Macht gewährt, mit grösserem Eifer und grösserer Vorliebe denn je, den Naturwissenschaften und speciell der Chemie sich zuwendet.

Es ist ebenso erfreulich und anerkennenswerth, dass die deutschen Regierungen durch Darbietung vortrefflicher Unterrichtsmittel und wissenschaftlicher Lehranstalten jenem Wissensdrange frühzeitig Vorschub geleistet haben. Dem entsprechend hat der Andrang der studirenden Jugend zu den zahlreichen zum Theil grossartigen chemischen Unterrichtsanstalten an den deutschen Universitäten und polytechnischen Schulen insbesondere im verflossenen Jahre so zugenommen, dass fast überall die chemischen Hörsäle zu klein werden, und auch die auf starke Frequenz berechneten Laboratorien kaum mehr ausreichen.

Mehr und mehr auch scheint sich die Einsicht Bahn zu brechen, dass die Naturwissenschaften nicht bloss zur Erreichung besonderer Ziele und Zwecke studirt werden sollen, sondern dass sie, im reiferen Jünglingsalter cultivirt, — ähnlich wie im früheren Jugendalter die classischen Studien — bestimmt sind, ein allgemeines Bildungsmittel zu sein.

Wir dürfen uns ohne Ueberhebung rühmen, dass Deutschland bezüglich der Pflege des wissenschaftlichen chemischen Studiums den Nachbarländern, England und Frankreich vorausgeeilt ist, und schon sehen wir das auch auf dem Gebiete der chemischen Industrie uns reiche Früchte tragen.

Man ist in den staatsleitenden Kreisen Englands, was die dortigen Männer der Wissenschaft öffentlich laut beklagen, immer noch in dem engherzigen Vorurtheil befangen, dass es zur Entwickelung der chemischen Industrie der praktisch, nicht der theoretisch gebildeten Chemiker bedürfe, und man wird diesen grossen Irrthum vielleicht erst dann gewahr werden, wenn die englische chemische Industrie von der deutschen gänzlich geschlagen ist.

Es ist die höchste Zeit, dass der englische Staat ein Unterrichtsministerium erhält, was man dort bis jetzt noch für überflüssig gehalten hat.

Jenseits der Vogesen möchte man gern wenigstens die Parität der französischen Wissenschaft mit der deutschen wieder erringen. Doch fehlt es dort, was die Chemie anlangt, noch an drei wesentlichen Factoren, einmal an den dazu erforderlichen Unterrichtsanstalten, sodann an hinreichender Anzahl und Qualität chemischer Lehrer und drittens an wissenschaftlichem Ernst und sittlicher Kraft, den Eigenschaften, durch deren Vollbesitz die französischen Gelehrten vor 50 Jahren über die heutigen Epigonen weit hervorragten.

Die Zustände der heutigen französischen Gelehrtenwelt spiegeln sich ab in der Pariser Akademie der Wissenschaften und deren Organ, den Comptes rendus. Es macht einen unerquicklichen Eindruck, in zahlreichen Nummern der Comptes rendus vom verflossenen Jahre nicht etwa solide chemische Mittheilungen zu finden, sondern die Akademiker und unter ihnen in erster Linie den bekanntlich nicht ganz zurechnungsfähigen Pasteur mit seinen confrères sich herumzanken zu sehen.

In eben dieser Akademie, wo so scharfe Wortkämpfe über die Gährungserscheinungen geführt werden, hat sich bis heute keine Stimme erhoben über die erst von Béchamp und unlängst wieder von Wurtz im Namen eines seiner Schüler gemachte unsolide Angabe, dass Eiweisskörper durch Oxydation Harnstoff liefern. Dieselbe Akademie nimmt es ruhig hin, dass gegen den Verfasser (Schlösing) einer Arbeit, welche in ihrem Schoosse mitgetheilt und in den Comptes rendus veröffentlicht wurde, vor nunmehr einem Jahre der Verdacht angeregt worden ist, die betreffenden Versuche seien nicht wirklich ausgeführt, sondern erdacht, sie hält so wenig auf ihr Ansehen und es scheint sie so wenig zu kümmern, betrogen worden zu sein, dass sie sich bis jetzt nicht die Mühe genommen hat, den so, wenn vorläufig auch nur indirect Beschuldigten zu einer Erklärung zu veranlassen.

Dieselbe Akademie hat bis heute nicht die Selbstachtung und nicht den Muth, von einer Lüge abzulassen und die Thatsache anzuerkennen, dass Metz, Strassburg und Mühlhausen deutsche Städte sind. Obgleich sie in diesem Journal wie auch noch durch eine Zuschrift, die sie bei Seite gelegt hat, besonders darauf aufmerksam gemacht ist, dass auf dem Umschlag ihrer Comptes rendus die genannten Städte als zu Frankreich gehörend aufgeführt sind, wagt sie es bis auf den heutigen Tag nicht, wie man hört aus Furcht vor der öffentlichen Stimme in Frankreich, ehrlich und wahr zu sein.

Ein ähnliches Beispiel von charakterloser Schwäche hat so eben das Mitglied der Pariser Akademie: Cahours geliefert, dessen Unmännlichkeit, um nicht zu sagen Feigheit so weit geht, dass er, mit seiner Zustimmung von der Berliner chemischen Gesellschaft als Mitglied aufgenommen, gleich nachher wieder seinen Austritt verlangt hat, weil er von der kindischen französischen Presse wegen des Eintritts in jene Gesellschaft des Verraths beschuldigt ist und weil ihm das unerträglich scheint.

Diese Vorkommnisse documentiren besser als manche andere Dinge den sittlichen Verfall der heutigen französischen Gelehrtenwelt.

Wenn die einst so berühmte Pariser Akademie und ihre Mitglieder so wenig Bedenken tragen, sich bis zur Verächtlichkeit lächerlich zu machen, dann darf es nicht Wunder nehmen, wenn andere geringere gelehrte Gesellschaften und deren Mitglieder dem Beispiel folgen.[1])

Es ist eine merkwürdige Wahrnehmung, dass das einstige Zartgefühl der Franzosen, die früher nichts mehr fürchteten, als in die Lage zu kommen, lächerlich zu werden, seit dem Jahre 1870 ins gerade Gegentheil umgeschlagen ist.

Um so mehr haben wir Ursache, auf der Hut zu sein, dass wir uns nicht mit diesen unseren Nachbaren compromittiren. Als warnendes Beispiel soll uns die inter-

---

[1]) Vergl. Bulletin de la Société Chimique de Paris, Bd. 18, S. 164.

nationale chemische Gesellschaft in Berlin, welche sich die deutsche nennt, dienen.

Der laute Jubel, womit diese Gesellschaft die Anmeldung des Herrn Cahours zur Aufnahme begrüsst hat, die übertriebenen Lobpreisungen der doch immer nur mässigen wissenschaftlichen Leistungen dieses Chemikers, das Bekenntniss, wie die Gesellschaft stolz darauf sein müsse, den Namen Cahours's in ihr Register eintragen zu dürfen, und wie der Eintritt eines französischen Chemikers in eine deutsche chemische Gesellschaft eben jetzt eine Bedeutung von nicht zu unterschätzender Tragweite habe, der im Schoosse der Gesellschaft gestellte Antrag, man möge die (wodurch verdiente?) Sympathie für den Franzosen Cahours dadurch beweisen, dass man ihn, gegen den Wortlaut der Statuten, ohne Kugelung durch Acclamation zum Mitglied ernenne, welcher Antrag nur aus formellen Gründen nicht zur Ausführung gekommen ist, dieses ganze der Würde deutscher Gelehrten und einer deutschen gelehrten Gesellschaft nicht angemessene Gebahren hat nicht nur in der deutschen Presse strengen Tadel erfahren, sondern auch französische Blätter machen sich mit Recht über diese deutsche Schwäche lustig.

Wäre die Berliner chemische Gesellschaft wirklich eine deutsche, so würde sie zumal nach den schlimmen Erfahrungen, welche wir mit der französischen Gelehrtenwelt gemacht haben, die Aufnahme des Herrn Cahours als eine Ehre, welche diesem wiederfährt und nicht als eine Auszeichnung für die Gesellschaft ansehen, und dieselbe mit Ruhe und Würde vollzogen haben; wäre diese Gesellschaft nicht eben eine internationale, so würde sie sich sagen, wie unschicklich es ist zu verlangen, dass ein beliebiger französischer Chemiker, dessen Meldung zur Aufnahme in jene Gesellschaft nicht einmal aus eignem Antriebe erfolgt ist, sondern der sie nur geduldet hat, in ostensibeler Weise aufgenommen wird, wo über Dutzende von deutschen Chemikern, die wissenschaftlich viel höher stehen, als Cahours, eben weil sie nur deutsche sind, im trocknen geschäftsmässigen Gang stillschweigend ballotirt wird.

Es ist eine bedauerliche Wahrnehmung, dass es in Deutschland, und dass es namentlich in der deutschen Kaiserstadt Berlin heute noch Personen und Kreise giebt, welche sich geschmeichelt fühlen, wenn Franzosen zu ihnen in ein freundliches näheres Verhältniss treten wollen und welche unbedenklich die Partei unserer westlichen Nachbarn gegen die eignen Landsleute nehmen. — Das beste Heilmittel für diese Gallomanie sind jedenfalls solche Erfahrungen, wie Herr Virchow mit Herrn Quatrefages und wie jetzt eben die chemische Gesellschaft mit Herrn Cahours gemacht hat.

Ueber die Berliner chemische Gesellschaft hatte ich vor Jahresfrist in diesem Journal und zwar in dem chemischen Rückblick auf das Jahr 1871 die Bemerkung gemacht, wie sonderbar es sei, dass sie sich „deutsche" Gesellschaft nenne. Mein geehrter Freund Hofmann hat als gegenwärtiger Präsident derselben in der Sitzung vom 14. December die von mir getadelte Benennung durch eine mir nicht recht verständliche Argumentation zu rechtfertigen gesucht, was mich veranlasst, an dieser Stelle meine Auffassung der Sache eingehender darzulegen.

Wenn ich mit zahlreichen Chemikern noch heute der Ansicht bin, dass die Bezeichnung „deutsche chemische Gesellschaft" unpassend gewählt, ja sonderbar sei, so geschieht das darum, weil es sich doch ganz von selbst versteht, dass eine in Berlin gegründete wissenschaftliche Gesellschaft, zu welcher zunächst Berliner Chemiker sich vereinigten, nicht etwa eine russische oder englische oder italienische, sondern dass sie eben eine deutsche ist, und weil es uns gewiss ebenso sonderbar erscheinen würde, wenn etwa die Londoner chemische Gesellschaft sich „englische chemische Gesellschaft" nennen wollte.

Augenscheinlich hat man bei Gründung der Gesellschaft in Berlin, wie auch der gegenwärtige Präsident derselben in seiner Erklärung zugiebt, mit Beifügung des Namens „Deutsche" etwas anderes beabsichtigt, nämlich ein bischen zu centralisiren, und Berlin zunächst für die Chemie zum Hauptcentrum der vielen andern Mittelpunkte geistigen

Lebens in Deutschland zu machen. Mein verehrter Frenud sagt:

„wie gross immer die Bedeutung ist, welche die „preussische Hauptstadt in Folge der politischen Er„eignisse der letzen Jahre gewonnen hat, Berlin be„deutet nicht Deutschland und wird es niemals be„deuten, Berlin ist nicht mehr und nicht weniger als „einer der vielen Mittelpunkte geistigen Lebens, welche „unser Vaterland glücklicher Weise besitzt",

und gewiss Alle pflichten ihm hierin bei; aber nicht eben so kann ich mit ihm übereinstimmen, indem er weiter äussert:

„aber es vereinigt sich in Berlin für das Gedeihen einer „grossen, Chemiker aus allen Theilen Deutschlands um„fassenden Gesellschaft eine Summe von Bedingungen, „wie sie keine andere deutsche Stadt besitzt."

Berlin hat in jener Beziehung sicherlich nicht eine Summe von Bedingungen vor anderen Städten voraus, aber doch einen grossen Vorzug, welcher eben hier schwer ins Gewicht fällt, nämlich den Besitz des durch sein hohes wissenschaftliches Ansehen, wie durch sein praktisches organisatorisches Talent ausgezeichneten Begründers und heutigen Präsidenten der Berliner chemischen Gesellschaft, welcher allein schon durch seinen Namen und durch seine Persönlichkeit, wie eben Cahours, so eine Menge anderer Nicht-Berliner Chemiker für jene Gesellschaft herangezogen hat.

Dass Berlin sonst nennenswerthe Bedingungen für das Gedeihen einer chemischen Gesellschaft augenblicklich nicht besitzt, spricht Hofmann selbst unumwunden mit den Worten aus:

„Hätten wir uns die Berliner chemische Gesell„schaft genannt, wir würden ein Berliner Localverein „geworden und geblieben sein, welcher kümmerlich und „ruhmlos sein Dasein gefristet hätte."

Ich kann dieser offenbar durch Bescheidenheit inspirirten Ansicht nicht ganz beitreten; denn die chemische Gesellschaft wird, sie mag sich nennen, wie sie will, so

lange Hofmann die Leitung derselben in der Hand behält und für ihre Interessen mit seinem Namen eintritt, immer ihre Bedeutung haben. Auch würde eine an einer der anderen grösseren Universitäten von Hofmann ins Leben gerufene chemische Gesellschaft sicher denselben Erfolg gehabt haben wie in Berlin.

Zöge heute Hofmann seine Hand von der Berliner chemischen Gesellschaft ab, wo sind in Berlin andere wissenschaftliche chemische Celebritäten, welche die Gesellschaft am Leben zu erhalten vermöchten und an welche auswärtige Chemiker sich anzuschliessen Neigung hätten. Eben weil Berlin ausser Hofmann keine Chemiker von hervorragender wissenschaftlicher Bedeutung hat, besitzt es nicht die Bedingungen, welche für andauerndes Gedeihen einer grossen chemischen Gesellschaft nothwendig sind.

Es ist sicher ein Irrthum zu meinen, dass der Name „Deutsche chemische Gesellschaft" auf das Prosperiren derselben Einfluss gehabt habe. Mehr und mehr nimmt die Vermuthung überhand, man habe von vorn herein als mögliches Ziel die Idee ins Auge gefasst, Berlin mit Hülfe dieser Gesellschaft wenn nicht gleich zum Mittelpunkt allen von aussen strahlenden chemischen Lichtes zu machen, so doch auswärts als solchen Brennpunkt erscheinen zu lassen. Darauf lassen auch die sonst nicht recht verständlichen Worte Hofmann's schliessen:

„Unsere Aspirationen gingen weiter, deshalb nannten wir uns die deutsche chemische Gesellschaft."

Hofmann meint, der Name „deutsche chemische Gesellschaft" habe nach aussen hin einen Zauber ausgeübt, und der Gesellschaft aus allen deutschen Gauen herrliche Kräfte zugeführt, und er erklärt hiermit den durch Zahlen belegten grossen Zuwachs an auswärtigen Mitgliedern, welche sie besonders in den letzten Jahren gewonnen hat. — Ich fürchte, mein Freund ist da in einer kleinen Täuschung befangen; er wird mir gestatten, dass ich seiner Ansicht eben so offen die meinige und die Urtheile zahl-

reicher chemischer Freunde über die Berliner chemische Gesellschaft gegenüberstelle.

Weder der Name „deutsche chemische Gesellschaft", noch die Gesellschaft selbst übt nach meinen Erfahrungen einen Zauber auf Nicht-Berliner deutsche Chemiker aus (einzelne natürlich ausgenommen). Verschiedene Vorkommnisse und eben wieder die Cahours'sche Affaire haben sogar starke Missstimmung gegen die Gesellschaft erzeugt.

Dass die Zahl der auswärtigen Mitglieder so beträchtlich herangewachsen ist, hat, wie dem nüchternen Beobachter bekannt ist, mancherlei andere Gründe. — Manche fühlen sich geschmeichelt, einem Vereine anzugehören, an deren Spitze immer, auch wenn er einmal nicht Präsident ist, ein Mann von solcher Bedeutung wie Hofmann steht. Viele andere sind in ähnlicher Weise wie eben Cahours durch freundliches Zureden gewonnen und aus Gefälligkeit beigetreten. Bei einer sehr grossen Zahl aber, welche sich in den letzten Jahren haben vorschlagen lassen, ist, wie ich aus eigner Wahrnehmung von Vielen genau weiss, Speculation im Spiel und pecuniärer Vortheil entscheidend gewesen.

Wenn ein Lieferant eine Waare, welche immer möglichst frisch begehrt wird, regelmässig ganz neu zu einem Preise abgiebt, der um ein Drittheil niedriger ist, als zu welchem man dieselbe Waare auf anderem Wege verspätet bezieht, so liegt es auf der Hand, dass der, welcher im Besitz der Waare zu kommen wünscht, jene erstere vortheilhaftere Bezugsquelle aufsucht.

So verhält es sich mit den Berichten der Berliner chemischen Gesellschaft. Wer dieselben als Nicht-Mitglied halten will und bei der Verlags-Buchhandlung bestellt, hat dafür die Hälfte mehr zu zahlen, als der, welcher Mitglied der Gesellschaft wird. Dieser letztere erwirbt mit dem geringen jährlichen Beitrag nicht nur die Berechtigung, unter den Auspicien der Gesellschaft in den Berichten veröffentlichen zu lassen, was er verlangt, sondern auch den Anspruch auf regelmässige Zusendung der Hefte der ihm frei zu liefernden Berichte.

Da nun Jeder, welcher sich vorschlagen lässt, auch der jüngste Student, recipirt wird, so muss es eigentlich Wunder nehmen, dass bei dieser Sachlage und bei der so grossen Zahl der in Deutschland Chemie Studirenden, dieselben nicht in noch viel grösserer Anzahl dem materiell einladenden Aushängeschilde der Berliner Gesellschaft gefolgt, und derselben als auswärtige Mitglieder zugetreten sind.

Der Glaube, dass die chemische Gesellschaft in Berlin einen Zauber ausübe, weil sie sich „deutsche" nennt, ist sicherlich eine Täuschung. Sie vermag das um so weniger, da sie mit Ostentation internationale Ziele verfolgt.

Noch fehlt es Berlin an den nothwendigen ersten Bedingungen, um ein Centralpunkt für die deutsche Wissenschaft zu werden. Die Gefahr wissenschaftlicher Centralisation tritt uns aber näher, wenn die Berliner Akademie und die dortige Universität, unter einsichtigeren Unterrichtsministern, als die der letzten 30 Jahre, ein wirkliches Uebergewicht über die anderen deutschen wissenschaftlichen Culturstätten erlangen sollten. Arbeite daher jeder deutsche Gelehrte in seiner Sphäre jedem, auch dem scheinbar unverfänglichem Versuche, die Wissenschaft zu centralisiren, rechtzeitig energisch entgegen. — *Principiis obsta!* —

H. Kolbe.

Berichtigungen zu Bd. 5.

Bd. 5, S. 213, erste Columne Z. 10 v. u. ***ist zu setzen:*** 0,0197, ***statt:*** 1,0197.

S. 398 und 399 ***ist zu setzen durchweg:*** P ∞, ***statt:*** P α.

S. 400, Z. 9 v. u. ***ist zu setzen:*** Eisenoxyd, ***statt:*** Eisenchlorid.

S. 470, Z. 17 v. u. ***ist zu setzen:*** Calzetta, ***statt:*** Culzetta.

S. 471, Z. 7 v. u. ***ist zu setzen:*** durchsichtige, ***statt:*** undurchsichtige.

S. 472, Z. 7 v. u. ***ist zu streichen:*** p.C.

S. 475, Z. 13 v. o. ***ist zu setzen:*** 1 Mol. Schwefelsäure, ***statt:*** 2 Mol. Schwefelsäure.

Register

für die zwei Bände des Jahrgangs

1872.

Journal für praktische Chemie.

Neue Folge

Band 5 und 6.

Sachregister.

A.

H.

I.

K.

M.

T.

U.

W.

Autorenregister.

A.

B.

D.

F.



M.

N.

P.

R.

S.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.


Digitized by Google

